# Inaugural-Dissertation

zur

# Erlangung der Doktorwürde

verfasst und einer

Hohen philosophischen Fakultät II. Sektion

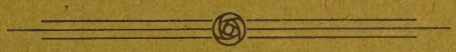
der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von


## Georg Ebert

aus Ansbach.


München 1908.

Druck von C. Brügel & Sohn in Ansbach.

# Inaugural-Dissertation

zur

# Erlangung der Doktorwürde

verfasst und einer

Hohen philosophischen Fakultät II. Sektion

der

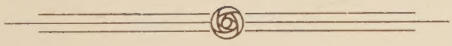
Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Georg Ebert**

aus Ansbach.

ACAD. LUDOV. HAT. BIBL.



München 1908.

Druck von C. Brügel & Sohn in Ansbach.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0024

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

In dankbarer Erinnerung an meinen

hochverehrten Lehrer

Prof. Dr. K. A. Hofmann.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die Entdeckung der Magnesium Halogen-alkyl und -arylverbindungen hat die synthetische organische Chemie in ungeahnter Weise gefördert. Schon die ersten Veröffentlichungen von Grignard[1]) aus dem Jahre 1900 weisen auf die vielseitige Verwendbarkeit dieser Körperklasse hin und die bald folgenden Arbeiten anderer Forscher brachten glänzende Erfolge auf diesem Gebiete in reicher Zahl. Nicht nur gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und aromatischen Reihe lassen sich mit Hilfe von Magnesium darstellen, auch die Synthesen von primären, sekundären, tertiären Alkoholen, von Phenolen, von Aldehyden und Ketonen, von Äthern, Karbonsäuren und deren Abkömmlingen, sogar von Stickstoff-haltigen Verbindungen sind so möglich geworden, und das zum Teil mit früher nicht bekannter Leichtigkeit oder bis jetzt einzig dastehender Reinheit und Ergiebigkeit der Ausbeute.

Aber der Wirkungskreis der Grignardschen Körper erstreckt sich noch weiter als auf die Darstellung rein organischer Präparate. Auch die bisher nur wenig bekannten metallorganischen Verbindungen sind durch die Magnesiumhalogenalkyl- und -arylverbindungen allgemein zugänglich geworden und können somit leicht bearbeitet werden.

Für die Synthese von Organometallen waren bisher folgende allgemeine Methoden bekannt:

1. Bei 6ostündigem Erhitzen eines Halogenalkyls oder -aryls mit der Natriumlegierung des betreffenden Metalles tritt Reaktion ein nach der Gleichung:[2])

$$MeNax + xRHal = MeRx + xNaHal.$$

---

[1]) Grignard, Compt. rend. **130**, 1332. **132**, 336, 558, 560.

[2]) A. Ghira. Ber. d. d. chem. Ges. R. **27**, 78. 266.

Abgesehen von der langen Reaktionsdauer sind nur solche Elemente zu dieser Reaktion befähigt, die mit Natrium Legierungen bilden. Ist das nicht der Fall, so kommt folgende Methode in Betracht:

2. Analog der Wurtzschen Reaktion läßt man auf ein berechnetes Gemenge der Halogenverbindungen des anorganischen Körpers und des mit ihm zu verbindenden organischen Restes metallisches Natrium einwirken. Die Reaktion verläuft ziemlich glatt nach der Gleichung:

$$MeHalx + xHalR + 2xNa = MeRx + 2xNaHal.$$[1])

3. Die Entdeckung der Zinkalkyle durch Frankland im Jahr 1849 schuf den direkten Vorläufer der Grignardschen Körper. Mit ihrer Hilfe gelang die Darstellung von organischen Kalium- und Natriumverbindungen und dann noch die Bindung organischer Reste an Blei, Quecksilber, Aluminium,[3]) Antimon, Arsen, Zinn. Der Anwendung der Zinkalkyle steht ihre allzu große Reaktionsfähigkeit im Wege; schon an der Luft entzünden sie sich augenblicklich, und so ist das Arbeiten mit diesen Körpern ungemein schwierig und nicht ungefährlich. Dazu haftet ihnen noch ein Mangel an: sie können nicht zur Einführung aromatischer Reste verwendet werden, da Zink mit Phenylhalogeniden nicht reagiert.

Alle diese Übelstände beseitigen nun die organischen Magnesiumverbindungen. Sie sind leicht herzustellen und ganz bequem zu handhaben. Von trockener Luft werden sie überhaupt nicht verändert, von feuchter Luft wird ihre Oberfläche zersetzt; sie bedecken sich mit einer aus den Zersetzungsprodukten bestehenden Haut, welche die darunter liegenden Teile vor weiteren Angriffen schützt. Mit fast gleicher Bereitwilligkeit reagiert Magnesium gegen aromatische und aliphatische Halogenverbindungen, und der etwas stürmische Verlauf dieser Addition läßt sich leicht mäßigen. Mit Leichtigkeit lassen sich so auch aromatische Reste in

---

[1]) Vergl. Polis. Ber. d. d. Chem. Ges. **18**, 1541. **19**, 1013.
[2]) Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**, 414—26.

anorganische Chloride einführen, und die Reaktion verläuft glatt zu Ende, meist, ohne daß störende Nebenprodukte auftreten. In der Regel gilt das Schema:

$$HalMgR + MeHal = Hal_2Mg + MeR,$$

wo Me ein Metall- oder Metalloidäquivalent bedeutet. Es werden also der organische Rest und das Halogen gegeneinander ausgewechselt unter Bildung von Magnesiumsalz und Alkylmetall resp. -metalloid. In dieser interessanten Reaktion besitzen wir somit einen gangbaren Weg zur Erlangung der sonst nur schwer darstellbaren metallorganischen Verbindungen, und schon verhältnismäßig bald nach dem Bekanntwerden der Grignardschen Arbeiten wurde in diesem Sinne gearbeitet.[1]) Es mußte nun von hohem wissenschaftlichem Werte sein, den Umfang dieser Reaktion auf möglichst viele anorganische Chloride auszudehnen, und weiter die entstandenen Reaktionsprodukte nach neuen Richtungen hin zu untersuchen.

In meiner Arbeit habe ich mich auf die Anwendung des Magnesiumbromphenyls beschränkt. Man gelangt mit Hilfe dieser Verbindung zu Organometallen, welche bis vier Phenylreste im Molekül enthalten. Nun sind bekanntlich alle Derivate des Benzols, dieses selbst inbegriffen, mehr oder weniger sichtbar gefärbt. Wenn man nun mehrere solcher Phenylreste in einem Molekül häuft, so kann man durch das Studium der Absorptionsspektra solcher Verbindungen Schlüsse ziehen auf die färbende Kraft der Phenylreste, wie auch auf die der Metallatome und der zwischen diesen Atomen und den Resten tätigen Bindungen.

Läßt man Magnesiumbromphenyl auf Chlorblei einwirken, so entsteht nicht das Diphenylblei, sondern die eine Hälfte des Bleies wird metallisch ausgeschieden und die andere Hälfte bildet Tetraphenylblei. Es lag nahe, mit

---

[1]) Pfeiffer. Ber. d. d. Chem. Ges. **37**, 319. 1125. 4617. 4618. 4620.
Dilthey u. Eduardoff. Ber. d. d. Chem. Ges. **37**, 1139.
Kipping. Proceedings Chem. Soc. **20**, 15.
R. J. Meyer u. A. Bertheim. Ber. d. d. Chem. Ges. **37**, 2051.
Anger und Billy. Compt. rend. **139**, 597. 674.

dieser von selbst erfolgenden Halbierung das radioaktive Chlorblei der Pechblende zu zerlegen und festzustellen, ob der wirksame Bestandteil, das RaD oder Radioblei[1]) sich leichter oder schwieriger an Phenyl bindet als das Blei selbst.

Die vorliegende Arbeit zerfällt somit in drei Teile, deren Zusammenhang in der Grignardschen Reaktion und den Reaktionsprodukten zwischen Magnesiumbromphenyl und anorganischen Chloriden liegt.

Im ersten Teil werden die Phenylderivate des Bleis, Zinns, Siliciums, Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts hergestellt und der chemische Charakter dieser Phenylverbindungen näher studiert. Außerdem wird das Verhalten der Chloride des Goldes, Silbers, Eisens, Kobalt, Nickels, Platins gegen Magnesiumbromphenyl untersucht.

Der zweite Teil hat die spektroskopische Untersuchung der vom ersten Teil gelieferten Phenylverbindungen als wesentlichsten Inhalt. Dazu schließt sich ein kurzer Beitrag zur Spektrographie der organischen Nitroxylverbindungen und der Sulfide.

Die Untersuchungen der verschiedenen Reaktionsprodukte zwischen Magnesiumbromphenyl und Chlorblei aus Pechblende im dritten Teil führen schließlich zur Auffindung neuer Konzentrationsmethoden von Radium D.

---

[1]) Hofmann und Wölfl. Ber. d. d. Chem. Ges. **40**, 2425 [1907].

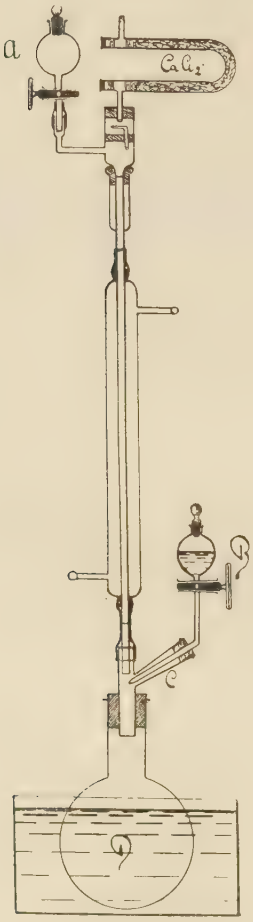
Erster Teil.

# Einwirkung von Magnesiumbromphenyl auf anorganische Chloride.

## Darstellung des Magnesiumbromphenyls nach der Grignardschen Reaktion.

Das zu den folgenden Umsetzungen nötige Magnesiumbromphenyl wurde nach der von Grignard angegebenen Methode durch Einwirkung von Brombenzol auf aktiviertes Magnesium bei Gegenwart von absolut trockenem Äther hergestellt. Als zweckmäßig und für die Darstellung selbst größerer Mengen von Magnesiumbromphenyl gut brauchbar erwies sich dabei folgende Anordnung: Der in kaltem Wasser stehende Kolben D nahm die Magnesiumspäne und den Äther auf; dabei war das Magnesium schon auf die Menge des anorganischen Chlorides berechnet, mit welcher nachher das entstandene Magnesiumbromphenyl in Reaktion treten sollte. An Äther wurde immer die 3—4fache Menge vom Volumen des angewandten Brombenzols verwandt. In den Kolben gab ich dann als Aktivierungsmittel ca. 1—2 gr Jod, oder aus weiter unten zu beschreibenden Gründen einige Tropfen Brom. Das zur Bildung von Magnesiumbromphenyl nötige Monobrombenzol wurde direkt in den abnehmbaren Tropftrichter A eingewogen, und dann floß es von hier aus durch das Kühlerrohr langsam in den Reaktionskolben, so, daß zum Eintragen von 200—250 gr. Brombenzol etwa 2 Stunden nötig waren.

Während bei Brom als Aktivierungsmittel die Reaktion von selbst begann, mußte bei Jod auf dem Wasserbade meist etwas angewärmt werden, um den Beginn der Addition einzuleiten; war dann die Reaktion einmal im Gang, so wurde der Kolben in das Kühlgefäß gestellt, bis alles Brombenzol zugegeben war; wenn gegen das Ende zu die Reaktion träge verläuft, so nimmt man das Kühlgefäß weg, stellt den Kolben auf einen Strohkranz, umwickelt ihn zur Vermeidung allzugroßer Wärmeverluste mit einem Tuch und überläßt das Ganze unter zeitweisem Umschütteln sich selbst; nach einer weiteren halben Stunde ist dann die Reaktion völlig beendet. Nunmehr gibt man, eventuell unter Kühlen mit Wasser oder mit Eis das anorganische Chlorid durch den Thieleschen Vorstoß C langsam zu; ist das Chlorid flüßig, wie $SiCl_4$, $SnCl_4$ u. a. so wird es in den Tropftrichter B eingewogen und dieser mittels eines passenden Korkes in den Vorstoß eingesetzt.




Auch das Zerlegen des überschüßigen Magnesiumbromphenyls mit Wasser nach Beendigung der Umsetzung wird in demselben Kolben ausgeführt, nachdem man vorher eine größere Menge des für das nunmehr gebildete Phenylmetall einschlägigen Lösungsmittels (Benzol, Äther, Chloroform) zugegeben hat.

## Umsetzung von Magnesiumbromphenyl mit dem Anorg. Chlorid und Isolierung des dabei entstandenen Phenylkörpers.

Die Reaktion zwischen Magnesiumbromphenyl und dem anorganischen Chlorid verläuft bisweilen außerordentlich heftig. Ihre Wärmetönung ist stets positiv, und wenn sie bei der Einwirkung von Chlorblei auf den Grignardschen Körper auch nur schwach exothermen Charakter trägt, so verläuft sie zwischen Arsentrichlorid und Magnesiumbromphenyl fast explosionsartig. Die angewandte Menge Magnesiumbromphenyl war — wo nicht anders bemerkt — immer so berechnet, daß je ein Chloratom gegen einen Phenylrest ausgetauscht werden konnte. Beim Eintragen des Chlorides in das Phenylmagnesiumbromid färbt sich die ätherische Lösung des letzteren fast immer schwarz, da ein Teil des im Chlorid enthaltenen Elementes nicht in organische Verbindung geht. Blei, Arsen, Antimon, Wismut fallen als Metall molekular aus; desgleichen scheidet sich aus Phosphortrichlorid der Phosphor elementar, und zwar in seiner gelben Modifikation ab; der nicht in organische Bindung gehende Teil von Zinn und Silicium fällt in Form des Dioxydes aus. Man trägt das Chlorid in dem Tempo ein, daß sich das Reaktionsgemisch nicht zu stark erhitzt, wobei eventuell mit Eis gekühlt werden muß. Unter mehrmaligem Schütteln läßt man 2—3 Tage stehen, gibt dann ein für das voraussichtlich entstandene Phenylmetall zweckmäßiges Lösungsmittel zu und überläßt das Ganze unter mehrmaligem Schütteln abermals einen Tag sich selbst; als Lösungsmittel diente in den meisten Fällen Benzol oder Äther; bei Antimon und Wismut ist Chloroform mehr zu empfehlen. Nunmehr wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser etwa unverändert gebliebenes Magnesiumbromphenyl zersetzt und anorganische Salze in Lösung befördert. Nach mehrmaligem Auswaschen der benzol-ätherischen oder chloroform-ätherischen Lösung mit zuerst schwach salzsaueren , dann reinem Wasser wird die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und das

Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert. Beim Erkalten des Kolbeninhaltes scheidet sich eine Krystallmasse ab, die nach dem Waschen mit wenig Äther und Umkrystallisieren aus Benzol die reine Phenylverbindung darstellt.

Der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid wurden folgende Chloride unterzogen:

**Bleichlorid.**

Das nach dem obigen, für die Darstellung aller Phenylkörper gültigen Schema abgeschiedene Phenylmetall hat die Zusammensetzung $Pb(C_6H_5)_4$.[1])

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Angew. Subst. | $0.2417$ | Gef. | $0.1394$ | $PbSO_4$ |
| | $0.1716$ | | $0.3550$ | $CO_2$ |
| | | | $0.0648$ | $H_2O$. |
| Berechnet | $40.03$ | Gef. | $39.40$ | % Pb |
| auf | $56.14$ | | $56.35$ | % C |
| $Pb(C_6H_5)_4$ | $3.90$ | | $4.19$ | % H |

Der Reaktionsverlauf entpsricht folgender Gleichung:

$$2PbCl_2 + 4MgBrC_6H_5 = Pb(C_6H_5)_4 + 2MgCl_2 + 2MgBr_2 + Pb.$$

Das Blei geht also merkwürdiger Weise in den vierwertigen Zustand über. Dasselbe ist bekanntlich der Fall bei der Darstellung von Aethylblei aus Bleichlorid und Zinkaethyl. Über den Mechanismus dieser Reaktion werde ich später noch ausführlicher sprechen. In Anbetracht der Stellung des Bleies in der IV. Gruppe des Period. Systems erscheint dieses Verhalten wohl gerechtfertigt. Das aus dem Reaktionsgemisch isolierte Bleitetraphenyl ist gewöhnlich stark durch Diphenyl verunreinigt; um es von dieser Beimengung zu befreien, löst man es in möglichst wenig heissem Benzol und gießt die heiße Lösung in kaltes Ligroin; hier bleibt Diphenyl gelöst und nach dem Filtrieren bleiben auf dem Filter Krystalle zurück, welche nach abermaligem Lösen in Benzol und langsamen Abdunsten des Lösungsmittels seiden- bis diamantglänzende Prismen von starker Doppelbrechung und paralleler Auslöschung bilden. Die Endflächen sind mit ca. $120^0$ gegen die Prismenkante geneigt.

[1]) cf. auch Pfeiffer, Ber. d. d. Chem. Ges. **37**. 1126 [1904].

Bleitetraphenyl ist ein ziemlich beständiger Körper mit recht fester Bindung der Phenylreste am Zentralatom. Schüttelt man Bleitetraphenyl mit Eisessig und konz. Salzsäure, so entsteht nach etwa 4 Stunden eine Art gelatinöser Suspension; doch bleibt alles Bleitetraphenyl nach dem Verdünnen mit Wasser, Filtrieren und Trocknen des auf dem Filter bleibenden Teils unverändert zurück. Auch gegen konzentrierte Schwefelsäure ist es relativ beständig. Erhitzt man es mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200°, so wird erst nach 2 Stunden Bleisulfat abgeschieden. Beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure löst sich alles Bleitetraphenyl auf; aber beim Verdünnen mit Wasser fällt massenhaft weißes Bleisulfat aus, während die wässerige Lösung kein Blei mehr enthällt. Wird Bleitetraphenyl mit viel Jodaethyl geschüttelt, so findet selbst nach 2 Tagen keine Umsetzung statt.

Beim Eindampfen von Bleitetraphenyl mit Königswasser erhält man das Bleidiphenylchlorid:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ang. Subst. | $0._{1210}$ | Gefunden | $0._{1482}$ | $CO_2$ |
| | $0._{0861}$ | | $0._{0346}$ | $H_2O$ |
| | | | $0._{1060}$ | $CO_2$ |
| | | | $0._{0246}$ | $H_2O$ |
| | $0._{1355}$ | | $0._{0908}$ | AgCl |
| | $0._{1097}$ | | $0._{0725}$ | AgCl |
| | $0._{1428}$ | | $0._{0996}$ | $PbSO_4$ |
| | $0._{1654}$ | | $0._{1162}$ | $PbSO_4$ |

| Berechnet auf | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | $47._6$ | $47._{50}$ | $47._{25}$ | %Pb |
| | $33._{35}$ | $33._{41}$ | $3._{46}$ | %C |
| $Pb(C_6H_5)_2Cl_2$ | $2._3$ | $3._{18}$ | $3._{19}$ | %H |
| | $16._{39}$ | $16._{40}$ | $16._{34}$ | %Cl |

Es ist in Äther und Benzol unlöslich, löslich in heißem Alkohol, und krystallisiert aus dieser Lösung in langen Nadeln aus. Schmp. über 300°. Man erhält dieses Bleidiphenylchlorid als Nebenprodukt, wenn man den Rückstand des benzolischen Filtrats aus der Umsetzung von Chlorblei mit Magnesiumbromphenyl mit Salzsäure und Salpetersäure abdampft und

dann mit heißem Alkohol auszieht. Wird der hiebei in Alkohol unlösliche Teil abermals mit Magnesiumbromphenyl umgesetzt, so zeigt sich nach mehrtägigem Stehen des Reaktionsgemisches eine intensiv violettrote Färbung in demselben, die wahrscheinlich die sichtbare Folge eines Oxydationsvorganges durch den Sauerstoff der Luft ist. Diese violettrote Färbung in der zweiten Umsetzung tritt auf, gleichgültig, ob mit Jod oder mit Brom aktiviert worden war.

Interessant ist auch das Verhalten von Bleidiphenylchlorid gegen Magnesiumbromphenyl. Selbst beim Erwärmen des Reaktionsgemisches aus Phenylmagnesiumbromid und Bleidiphenylchlorid tritt merkmürdigerweise keine Umsetzung ein; die beiden an Blei gebundenen Chloratome sind in dieser Verbindung auffallenderweise reaktionslos gegen Magnesiumbromphenyl. Daraus läßt sich ein Schluß auf den Mechanismus der Entstehungsreaktion von Bleitetraphenyl ziehen. Die Reaktion kann nämlich in erster Phase nicht so vor sich gehen, daß sich zwei Phenylreste an Bleichlorid anlagern: $Cl_2 = Pb = (C_6H_5)_2$, und daß dann in zweiter Phase jene beiden Chloratome durch Phenyl ersetzt werden; denn wäre das der Fall, so müßte, infolge der Reaktionsunfähigkeit von Bleidiphenylchlorid gegen Magnesiumbromphenyl die Reaktion in erster Phase stehen bleiben und man bekäme als Endprodukt lediglich Bleidiphenylchlorid. In Wirklichkeit bekommt man aber Bleitetraphenyl, und zwar neben metallischem Blei ausschließlich. Das macht die Annahme wahrscheinlich, daß in erster Phase, wie bei den übrigen anorganischen Chloriden, ein normales, dem Chlorid des Ausgangsmaterials entsprechendes Phenylderivat entsteht. Offenbar ist aber dieses hypothetische Bleidiphenyl nicht existenzfähig, und während ein Teil davon in metallisches Blei zerfällt, lagert der andere Teil die bei jenem Zerfall frei werdenden Phenylreste an unter Bildung des stabilen Bleitetraphenyls. Diese Annahme erklärt es auch, warum bei dieser Reaktion im Gegensatz zu allen anderen zwischen Magnesiumbromphenyl und anorganischen Chloriden so viel Diphenyl als Nebenprodukt auftritt. Beim Zerfall des in-

stabilen Bleidiphenyls wird eben nur ein Teil der abfallenden Phenylreste zur Bildung von Bleitetraphenyl gebunden, der Rest an Phenylgruppen sättigt sich gegenseitig ab unter Bildung von Diphenyl.

Genau so, wie Königswasser aus Bleitetraphenyl zwei Phenylgruppen abspaltet unter Einführung von Chlor, so ersetzt Salpetersäure zwei Phenylgruppen gegen die Reste $(NO_3)_2$.[1]) Dabei ist es gleichgültig, ob man mit Polis das Bleitetraphenyl in siedende, konzentrierte Salpetersäure einträgt, oder ob man es in der Kälte mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und Eisessig oder aus rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Oleum zu nitrieren sucht.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Angew. Subst. | $0.2035$ | Gef. | $0.2218$ | $CO_2$ |
| | | | $0.0390$ | $H_2O$ |
| | $0.1276$ | | $716\frac{m}{m}$, $20^0$, $6.5$ | ccmN |
| | $0.2564$ | | $0.1604$ | $PbSO_4$ |
| Berechnet | $42.92$ | Gef. | $42.71$ | % Pb |
| auf | $29.66$ | | $29.73$ | % C |
| $Pb(C_6H_5)_2(NO_3)_2$ | $2.05$ | | $2.14$ | % H |
| | $5.75$ | | $5.61$ | % N |

Alle Versuche, auch in die an Blei gebundenen Phenylreste Nitrogruppen einzuführen, schlugen fehl.

Das Bleidiphenylnitrat ist das salpetersaure Salz der schon von Polis dargestellten Base $Pb(C_6H_5)_2O$, Diphenylbleioxyd. Neben dem später noch zu beschreibenden Tartrat ist dieses Nitrat wohl das charakteristischste Salz obiger Base. Es krystallisiert in feinen Blättchen von großem Krystallisationsvermögen, ist in kaltem Wasser, verdünnter und konzentrierter Salpetersäure in der Kälte nahezu unlöslich, wird aber von heißer verdünnter Salpetersäure massenhaft gelöst und krystallisiert beim Erkalten ganz rein aus. Um aus dem Nitrat die Base $Pb(C_6H_5)_2O$ in Freiheit zu setzen, trägt man die siedende Lösung des Nitrats in

[1]) Polis. Ber. d. d. Chem. Ges. **20**. 720. [1887].

siedende, verdünnte Natronlauge ein. Die Base fällt alsogleich in Form eines weißen, flockigen, voluminösen Niederschlags aus, welcher mit Säuren die entsprechenden Salze bildet. Es ist jedoch nur in wenigen Fällen nötig, zur Darstellung der Salze den Umweg über die freie Base einzuschlagen. Meist genügt es, die siedende Lösung des Nitrats in eine Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes der entsprechenden Säure einzutragen. Folgende Salze wurden von mir dargestellt:

Bleidiphenyloxalat erhält man als weißen voluminösen Körper beim Eintragen einer schwach salpetersauren Lösung des Bleidiphenylnitrats in kalte Oxalsäurelösung:

| Angew. Subst. | | Gef. | |
|---|---|---|---|
| $0.2964$ | | $0.2898$ | $CO_2$ |
| | | $0.0623$ | $H_2O$ |
| $0.1578$ | | $0.1334$ | $PbSO_4$ |
| Berechnet | | Gefunden. | |
| auf | $58.1$ | $58.02$ | %Pb |
| | $26.72$ | $26.57$ | %C |
| $Pb(C_6H_5)_2C_2O_4$ | $2.24$ | $2.35$ | %H |

Bleidiphenyltartrat entsteht wie das Oxalat beim Eintragen einer siedenden, schwach salpetersauren Lösung des Bleidiphenylnitrats in kalte Weinsäure. Es fällt sofort in ziemlich großen, glitzernden Kryställchen ganz charakteristischer Form — kleine, dreieckige Blättchen — aus. Im Röhrchen trocken erhitzt, verpufft es weniger stark als das Nitrat.

| Angew. Subst. | | Gef. | |
|---|---|---|---|
| $0.1330$ | | $0.1836$ | $CO_2$ |
| | | $0.0374$ | $H_2O$. |
| $0.2357$ | | $0.1398$ | $PbSO_4$ |
| Berechnet | | Gef. | |
| auf | $37.72$ | $37.65$ | %C |
| | $2.75$ | $3.14$ | %H |
| $Pb(C_6H_5)_2C_4O_6H_4$ | $40.67$ | $40.51$ | %Pb |

Bleidiphenylsulfat erhält man beim Kochen einer Suspension des frisch gefällten Bleidiphenyloxydes mit verdünnter Schwefelsäure, Filtrieren des siedenden Lösung und Einengen auf dem Wasserbad. Es krystallisiert in Blättchen, ist aber nur wenig löslich, etwa 1 : 500.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Angew. Subst. | $0.1248$ | Gef. | $0.1420$ | $CO_2$ |
| | | | $0.0248$ | $H_2O$ |
| | $0.1308$ | | $0.0663$ | $BaSO_4$ |
| Berechnet | $6.84$ | Gef. | $6.96$ | % S |
| auf | $30.7$ | | $30.92$ | % C |
| $Pb(C_6H_5)_2SO_4$ | $2.14$ | | $2.23$ | % H |

Bleidiphenylperchlorat. Beim Versuche, das Perchlorat aus der siedenden Lösung des Nitrats mit Überchlorsäure herauszufällen, krystallisiert das Nitrat unverändert aus. Löst man aber die freie Base in kalter Überchlorsäure auf, so findet man, daß sie darin spielend in großen Mengen gelöst wird. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad erhält man nadelige Krystallgebilde, die jedoch sofort wieder zerfließen und in Wasser ungemein leicht löslich sind. Das Salz kann nur im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet werden, da seine Tendenz, Wasser anzuziehen, die des Chlorcalciums übertrifft, und fast der des Phosphorpentoxyds gleichkommt. Das trockene Salz ist gegen Schlag und Stoß, sowie gegen Erhitzen ungemein empfindlich. Es explodiert mit scharfem Knall und schon winzige Mengen üben ungeheuer brisante Wirkungen aus. Ein Reagenzrohr zerfällt einfach in Staub, und wenn man etwa $0.05$ gramm der Substanz in einem kleinen Porzellantiegel bei aufgelegtem Deckel erhitzt, so wird dieser samt Deckel in lauter Teilchen von der Grösße eines Stecknadelkopfes zerlegt, welche noch auf mehrere Meter Entfernung Glasgefäße mit solcher Rassanz durchschlagen, daß rings um die Durchbruchstelle nicht einmal Risse in der Glaswand entstehen. Unter diesen Umständen mußte eine ausführliche Analyse der Substanz natürlich unterbleiben. Die Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge und Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert:

Angew. Subst. $0._{2361}$.

Ber. $35._{42}\%$ $ClO_4$. Gef. $35._{10}\%$ $ClO_4$.

Außerdem wurde aus der wässerigen Lösung des Perchlorats mit Jodkalium das äußerst charakteristische Jodid $Pb(C_6H_5)_2J_2$ ausgefüllt, wodurch seine Zusammensetzung und Struktur: $Pb(C_6H_5)_2(ClO_4)_2$ genügend bewiesen erscheint.

Alle Versuche, das dem Perchlorat analoge Permanganat herzustellen, schlugen fehl; die Lösungen von Kaliumpermanganat und Diphenylbleichlorid in Aceton reagieren selbst noch bei einer Temperatur von —21° miteinander unter Abscheidung von Braunstein. Während also das Perchlorat eben noch beständig ist, zerfällt das Permangant wahrscheinlich schon im Momente seines Entstehens. Die kolossale Energie, mit welcher das Perchlorat zerfällt, hat ihren Grund einmal in dem großen Reichtum des Moleküls an Sauerstoff bei gleichzeitiger Gegenwart von oxydierbarer Substanz. Es sind 8 Sauerstoffatome vorhanden, ausreichend, um allen Wasserstoff zu Wasser und noch einen Teil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure zu verbrennen. Weiter führt die Überladung des Chlors mit so viel Sauerstoff ganz allgemein zu Verbindungen, welche die ausgesprochene Neigung zeigen, den Sauerstoff abzustoßen. Hiezu kommt als Drittes noch die große Bildungstendenz des Bleichlorids.

Vergegenwärtigen wir uns die Eigenschaften der vom Bleidiphenyloxyd abgeleiteten Salze noch einmal, so sehen wir in vielen Fällen ein von den übrigen Bleisalzen abweichendes Verhalten derselben. Das Nitrat ist nur in heißem Wasser löslich, in kaltem fast unlöslich. Das Sulfat ist im Gegensatz zum Bleisulfat als in Wasser löslich zu bezeichnen, und das Perchlorat ist merkwürdigerweise hygroskopisch; das Chlorid, unlöslich in Wasser und Benzol, läßt sich doch aus heißem Alkohol umkrystallisieren.

Abweichend und nicht leicht unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen sind die Beständigkeitsverhältnisse dieser Salze. Eine siedende alkoholische Lösung des Chlorides scheidet nach dem Zufügen von metallischem Natrium Bleidiphenyloxyd ab; denn der abgeschiedene,

amorphe Körper ist in Überchlorsäure löslich und aus dieser Lösung fällt Jodkalium das charakteristische Bleidiphenyljodid aus. Ganz unverändert bleibt Bleidiphenylchlorid bei zweitägigem Schütteln seiner alkoholischen Suspension mit verkupfertem Zink. Schwefelammon zersetzt die Salze erst nach längerem Kochen.

Leitet man in die alkoholische Lösung des Bleidiphenylchlorids Schwefelwasserstoff ein, so fallen lange, weiße, das Licht stark brechende Nadeln aus, die aus Benzol oder Aceton umkrystallisiert von gleichzeitig mit ausgefallenem Schwefelblei befreit sind und der Zusammensetzung $Pb(C_6H_5)_2S$[1]) entsprechen. Dieses Bleidiphenylsulfid wird unter Abscheidung von Schwefel am Licht allmählich zersetzt. Ich werde über diese Verbindung im zweiten Teil meiner Arbeit noch einmal ausführlicher zu sprechen haben.

## Zinnchlorid.

Der aus dem Reaktionsgemisch von Zinntetrachlorid und Phenylmagnesiumbromid abscheidbare Phenylkörper entspricht der Formel $Sn(C_6H_5)_4$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Angew. Subst. | 0.1316 | Gef. 0.0466 | $SnO_2$ |
| | 0.1716 | 0.0621 | $SnO_2$ |
| | 0.2042 | 0.5029 | $CO_2$ |
| | | 0.0854 | $H_2O$ |
| | 0.1511 | 0.3723 | $CO_2$ |
| | | 0.0632 | $H_2O$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. %Sn | 27.8 | Gef. | 27.9 |
| %C | 67.4 | | 67.2 |
| %H | 4.68 | | 5.26 |

Die Beständigkeit des Zinntetraphenyls bleibt weit hinter der des Bleitetraphenyls zurück. Konzentrierte Schwefelsäure zerlegt es bei 200° in $^1/_4$ Stunde vollkommen, und auch ein Gemisch von Eisessig und konzentrierter Salzsäure spaltet in 2 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur alles Phenyl unter Bildung von Zinnchlorür und Benzol ab.

[1]) Polis Ber. d. d. Chem. Ges. 20. 3335.

## Siliciumtetrachlorid.

Nach den Arbeiten von Dilthey und Eduardoff[1]) erhält man je nach der Menge des angewandten Phenylmagnesiumbromids Derivate eines zweifach oder dreifach phenylierten Siliciums. Abgesehen von der schlechten Ausbeute gelangt man niemals zu einem einheitlichen Endprodukt, sondern der schließlich abgeschiedene Phenylkörper stellt ein Gemisch von Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliciumkörpern dar, das erst noch durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden muß. Dilthey und Eduardoff geben an, daß man auf 1 Mol Siliciumtetrachlorid 8 Mol Phenylmagnesiumbromid einwirken lassen müsse, um als Hauptreaktionsprodukt ein dreifach phenyliertes Siliciumderivat zu erhalten. Ich habe indessen gefunden, daß 5 Mol Gew. Phenylmagnesiumbromid zur Erreichung der gleichen Ausbeute vollkommen ausreichend sind und daß hier die benzolische Lösung weit weniger Diphenyl enthält, als dies bei der Anwendung von 8 Mol. Gew. Phenylmagnesiumbromid der Fall ist. Merkwürdig ist, daß bei dieser Reaktion auf keine Weise alle 4 Chloratome des Siliciumtetrachlorids durch Phenyl ersetzt werden können, daß man so also nicht zum Siliciumtetraphenyl gelangen kann. Um dieses zu erhalten, muß man nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + 4ClC_6H_5 + 8Na = Si(C_6H_5)_4 + 8NaCl$$

metallisches Natrium auf ein Gemisch von Chlorbenzol und Siliciumtetrachlorid bei Anwesenheit von Äter und einigen Kubikzentimetern Essigester[1]) einwirken lassen.

Während also bei Blei und bei Zinn die Tetraphenylkörper sehr leicht und ohne weitere Komplikationen entstehen — das Blei geht sogar noch aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand über —, ist das bei Silicium nicht mehr der Fall. Der Tetraphenylkörper entsteht hier wohl noch, aber nicht mehr mittels eines relativ milden

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1139.

[2]) Polis. Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1541. **19**, 1013.

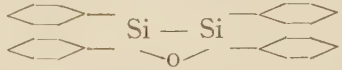
Reagenzes, wie es Phenylmagnesiumbromid ist, sondern man muß schon ziemlich energische Mittel anwenden, wie es die kolossale Bildungstendenz von Chlornatrium ist, um seine Entstehung zu erzwingen. Das Verhalten des Siliciums entspricht in diesem wie in manchen anderen Fällen dem des Kohlenstoffs. Gomberg[1]) hat in neuester Zeit das Tetraphenylmethan hergestellt, aber die Ausbeute betrug nur 2,5 Prozent der berechneten. Ohne Zweifel sind in diesen Fällen hauptsächlich räumliche Verhältnisse maßgebend und die Ursache der Schwierigkeiten, die sich der Bildung von Tetraphenylmethan und Siliciumtetraphenyl entgegenstellen, ist wohl eine sterische Hinderung. Diese Erklärung wird noch plausibler, wenn man sich vergegenwärtigt, daß Kohlenstoff und Silicium sehr kleine Atomvolumina besitzen; denn bei Kohlenstoff mit dem Atomenvolumen 3,6 ist der Raum für die Anlagerung von 4 Phenylresten ungeheuer knapp bemessen im Verhältnis z. B. zum Blei mit dem Atomvolumen 18,2. Unter Berücksichtigung dieser räumlichen Verhältnisse der Atome selbst läßt sich oft die abweichende Beständigkeit oder Unbeständigkeit speziell der Kohlenstoff und Siliciumverbindungen — Kohlenstoff hat noch dazu das kleinste Atomvolumen unter allen bekannten Elementen — ohne weiteres einsehen. Beim Eintragen des nach Dilthey und Eduardoff dargestellten Triphenylsiliciumchlorides in ein eiskaltes Gemisch aus 1 Teil rauchender Salpetersäure, 1 Teil Essigsäureanhydrid und 6 Raumteilen Eisessig, färbt sich die Flüssigkeit intensiv dunkelbraun. Man läßt 24 Stunden bei gew. Temperatur stehen, gießt dann das Ganze in viel kaltes Wasser, und wenn man das am Boden sich absetzende Pulver in heißem Eisessig löst, mit Alkohol fällt und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert, so erhält man farblose Blättchen, die bei 183° schmelzen und deren prozentische Zusammensetzung der Formel: $(C_6H_5)_2SiOSi(C_6H_5)_2$ entspricht:

[1]) Gomberg, Ber. d. d. Chem. Ges. **30**, 2043. **38**, 2447. **39**, 1461—70.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Angew. Subst. | $0.1002$ | Gef. $0.2682$ | $CO_2$ |
| | | $0.0447$ | $H_2O$ |
| | $0.1497$ | $0.0470$ | $SiO_2$ |
| | $0.1694$ | $0.0531$ | $SiO_2$ |

| Berechnet | Gefunden | |
|---|---|---|
| $75.2\%$ | $73.9\%$ | %C |
| $5.25\%$ | $5\%$ | %H |
| $14.9\%$ | $14.7\%$ $14.73\%$ | %Si |

Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und wird von Benzol spielend aufgenommen. Es muß ihm wohl die Strukturformel




zukommen; denn die Verbindung vom halben Molekulargewicht, das Diphenylsilikon schmilzt schon bei $190^0$, während die Verbindung $(C_6H_5)_3Si—Si(C_6H_5)_3$ bei $222^0$ schmilzt. Mit Phenylhydrazin ist obige Verbindung nicht in Reaktion zu bringen. Selbst nach eintägigem Digerieren mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad in alkoholischer Läsung krystallisiert jene Verbindung unverändert aus. Auch gegen Hydroxylamin ist die Verbindung reaktionslos; denn nach 10 stündigem Digerieren mit Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbad in alkoholischer Lösung schied sie in ihrer ursprünglichen Form mit dem alten Schmelzpunkt wieder aus. Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat lassen diese Verbindung gleichfalls unverändert.

Zur endgültigen Entscheidung der Molekulargröße wurde eine Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunkts der benzolischen Lösung ausgeführt:

$22.4$ gr Benzol $0.0596$ gr Subst. $0.055^0$ Erniedrigung

$0.1002$ gr „ $0.095^0$

Daraus ergibt sich nach der Formel

$$M = \frac{k \cdot p \cdot 100}{(t - t_1) \cdot P}$$

wo k die Konstante, p die Substanzmenge, P Menge des Lösungsmittels, $(t—t_1)$, die Gefrierpunktserniedrigung be-

deutet, für M 380 und 375, entsprechend der Formel $Si_2O(C_6H_5)_4$, deren Molekulargewicht 380 beträgt.

### Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Wismuttrichlorid.

Bei der Einwirkung von Magnesiumbromphenyl auf diese Chloride entstehen die entsprechenden Phenylverbindungen:[1]) $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$, $Bi(C_6H_5)_3$. Unter ihnen krystallisiert besonders das Arsentriphenyl in großen, säulenförmigen Krystallen.

Um das im zweiten Teil dieser Arbeit nötige Phenylarsensulfid zu erhalten, wurde folgendermaßen verfahren: Triphenylarsin mit Arsentrichlorid im Rohr auf 250° während mehrerer Stunden erhitzt, reagiert nach folgender Gleichung:

$$As(C_6H_5)_3 + 2AsCl_3 = 3AsC_6H_5Cl_2.$$

Beim Zerlegen dieses hier gebildeten Phenylarsendichlorides mit siedender Sodalösung fällt ein weißer voluminöser Niederschlag von $AsC_6H_5O$ aus, welcher in Benzol löslich ist, und beim Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischen, die Schleimhäute heftig reizenden Krusten zurückbleibt. In die alkoholische Lösung dieses Arsenphenyloxydes leitet man Schwefelwasserstoff ein. Neben viel Schwefel fällt das Arsenphenylsulfid aus. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit Alkohol, dann mit viel Ammoniak zur Entfernung des Schwefels, hierauf nochmals mit Alkohol und krystallisiert schließlich den Filterrückstand aus heißem Benzol um. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylarsensulfid in prachtvollen, farblosen, das Licht stark brechenden Nadeln ab, welche auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt 153° besitzen.

### Platin-, Gold-, Silber-, Kobalt-, Nickel-, Eisenchloride.

Führt man die wasserfreien Chloride der oben genannten Metalle fein gepulvert oder, soweit dies möglich ist, in Äther gelöst, in die stark verdünnte ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid ein, so findet im ersten Augen-

[1]) Pfeiffer, Ber. d. d. Chem. Ges. **37**. 4620–4623 [1904].

blick ohne Zweifel dieselbe Reaktion statt, wie bei den bisher betrachteten Chloriden: Ersatz des Chloratoms gegen den Phenylrest. Aber die Reaktion bleibt hier nicht stehen; offenbar sind diese Elemente gegen den Phenylrest zu edel, um ihn dauernd binden zu können. So fallen die Phenylreste sofort wieder vom Metallatom weg, vereinigen sich zu Diphenyl und das Metall fällt elementar aus, und, wenn die ätherischen Lösungen der Chloride und des Phenylmagnesiumbromids verdünnt genug waren, in kolloïder Form. Man bekommt auf diese Weise bisweilen prachtvoll gefärbte Äthersole. So ist die kolloidale Lösung des Kobalts wunderschön smaragdgrün, die des Nickels schön braun gefärbt. Beim Zusetzen von Wasser, um überschüssiges Magnesiumbromphenyl zu zerstören, werden die Kolloïde niedergerissen und finden sich dann in molekularer Form im Bodenschlamm.

Wir haben hier also die merkwürdige Erscheinung, daß Magnesiumbromphenyl unter Umständen als energisches Reduktionsmittel wirken kann. Dieses sonderbare Verhalten ist aber durchaus nicht in der Natur des Phenylmagnesiumbromids, sondern einzig in der Natur des betreffenden Metalles bedründet.

Durch sein hohes Atomgewicht hat sich Blei von den übrigen Elementen der IV. Gruppe so weit entfernt, daß sich von deren analytischem Charakter beim Blei fast nichts mehr vorfindet. Zu den wenigen, seine Zugehörigkeit dokumentierenden Eigenschaften gehört seine Fähigkeit, vierwertig auftreten zu können, und die Möglichkeit des leichten Eintritts von Phenylresten im Gegensatz zu Kohlenstoff und Silicium, ist, wie wir gesehen haben, aus den sterischen Verhältnissen zu verstehen.

So einleuchtend bei Platin, Gold und Silber deren ablehnendes Verhalten gegen die Kohlenstoffbindung ist, so merkwürdig ist es bei Nickel und Eisen; denn von ihnen sind Verbindungen bekannt, aus welchen ihre Fähigkeit zur Kohlenstoffbindung hervorgeht; so bildet Nickel schon bei 25—50° mit Kohlenoxyd das 1890 von Mond entdeckte Nickeltetrakarbonyl, und vom Eisen ist neben einem Carbid

$Fe_3C$ sogar ein Tetra-, Penta- und Heptakarbonyl, $Fe(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_7$ bekannt.

Erwähnt sei noch, daß sich dem Verhalten des Silbers gegen Magnesiumbromphenyl nach den Untersuchungen von R. J. Meyer und A. Bertheim[1]) das Thallium in seiner einwertigen Form anschließt. Thalliumchlorür wird von Magnesiumbromphenyl zu Metall reduziert. Vergleicht man die übrigen analytischen Eigenschaften des einwertigen Thalliums mit denen des Silbers, so wird deren Gleichheit im Verhalten gegen Magnesiumbromphenyl nichts Auffallendes bieten.

---

Die in diesem Teil bei manchen Verbindungen vielleicht ausführlich erscheinende Beschreibung ihrer Darstellung wird dadurch gerechtfertigt, daß sie nicht als Selbstzweck, sondern für die Untersuchungen des zweiten Teiles hergestellt worden sind, die absolute Reinheit der Präparate erforderten.

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. **37**, 2051.

Zweiter Teil.

# Untersuchungen über die Farbe der Phenylmetalle.

An der Lösung der Frage nach der Ursache der Färbung der Körper haben sich von jeher hervorragende Forscher beteiligt und doch liegt der Zeitpunkt noch nicht allzuweit zurück, an dem man der Lösung ernstlich näher treten konnte. Dem unbewaffneten Auge tritt ja die Farbe ganz unvermittelt entgegen, und sehr umfangreiche Vorarbeiten waren nötig, um mit Erfolg hier vorgehen zu können. Wir wissen, daß die Farbe eines Körpers davon abhängt, welche Strahlen er absorbiert, und daß die von dem Auge wahrgenommene Farbe zu der absorbierten komplementär ist, also nicht eine unmittelbare Funktion der betreffenden Substanz ist, sondern von dem Bau unseres Auges bedingt wird. Nun erstreckt sich unsere Wahrnehmungsfähigkeit nur auf ein verhältnismäßig kleines Strahlungsgebiet und Gesetzmäßigkeiten sind nur unter Berücksichtigung auch der nicht sichtbaren Spektralteile zu erwarten.

Im Jahre 1852[1]) benutzte Stockes zum erstenmal ein Prisma aus Quarz und erkannte, daß dieses Material für Strahlen kurzer Wellenlänge viel durchlässiger ist als Glas. Im folgenden Jahre fand er dann, daß man bei Anwendung von Linsen und Prismen aus Quarz[2]) ein siebenmal längeres Spektrum bekommt als die Ausdehnung des sichtbaren

[1]) Stockes, Phil. Trans. 1852. II. p. 463.
[2]) Stockes, Phil. Trans. 1852. II. p. 599.

Teiles beträgt. Der von ihm zur Sichtbarmachung der ultravioletten Strahlen benutzte fluoreszierende Schirm wurde 1862[1]) von Miller[1]) durch die photographische Platte ersetzt, und nun begannen die ersten systematischen Untersuchungen über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch chemisch wohl definierte Körper. Von Stockes rührt denn auch die erste Erkenntnis vom Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution[2]) bei den organischen Substanzen her, und Stockes war es auch, der bei der Erklärung dieser Erscheinung zuerst den Ausdruck Resonanz gebrauchte, der später von Ångström[3]) zur Benennung seiner heute noch gültigen „Resonanztheorie" Verwendung fand. Man hatte jetzt erkannt, daß die Färbung eines Körpers in der intensiven, selektiven Absorption von Ätherwellen besteht, und daß die sichtbare Färbung nur ein Spezialfall jener Absorptionserscheinungen ist. So begann man denn, darauf zu achten, wo die Färbung herkommt, das heißt wo die Absorption beginnt. Grundlegend sind hier die Arbeiten von Hartley und Huntington[4]) geworden, deren Beginn in das Jahr 1878 zu legen ist. Aus diesen Untersuchungen ging unter anderem hervor, daß die Färbung der organischen Verbindungen an die zyklische Gruppierung der Atome gebunden ist, da sich nur in der aromatischen Reihe stark gefärbte Substanzen finden. Bei den anorganischen Körpern sind dagegen eigentliche Gesetzmäßigkeiten fast noch nicht gefunden worden, da hier außer der Atomverkettung auch die Atomfarbe eine wesentliche Rolle spielt, und besonders über das Letztgenannte ist noch wenig bekannt.

Aus dem Studium der Absorptionsspektra der Phenylmetalle können nun Schlüsse nach zwei Richtungen gezogen werden. Einmal lassen sich die in der organischen Chemie gefundenen Gesetzmäßigkeiten bestätigen und erweitern. Dann aber haben wir in den reinen Phenylmetallen stets

---

[1]) Miller, Phil. Trans. 1862 II. p. 861.
[2]) Phil. Mag. 19, p. 193—197.
[3]) Pogg. Ann. 94, p. 141—165.
[4]) Phil. Trans. 170, I, p. 257—274.

denselben absorbierenden Teil: $C_6H_5$, dessen Wirkung aus den Untersuchungen über aromatische Körper gut bekannt ist. Wenn wir also die Absorptionsverhältnisse von Phenylmetallen studieren, bei welchen nur die Metallatome wechseln, so lassen sich daraus die Einflüsse des Metallatoms ableiten; denn aus diesen Verbindungen kann durch Vergleich die Wirkung der absorbierenden Phenylgruppe eliminiert werden.

Der zu den folgenden Untersuchungen benutzte Apparat war ein Quarzspektrograph von Steinheil mit Linsen von etwa 20 cm Brennweite. Entsprechend der von Stockes gefundenen Tatsache, daß die Bildebene der verschiedenen Strahlen auf einer, von einer geraden nur sehr wenig verschiedenen Kurve liegt, welche sehr schräg gegen die Achse der Linse geneigt ist, war die Visierscheibe unter einem Winkel von $22^0$ gegen die Achse befestigt.

Als Lichtquelle wurde fast ausschließlich der von einem kräftigen Funkeninduktor mit Quecksilberunterbrecher erzeugte Induktionsfunke benutzt. Der Induktor wurde mit vier hintereinandergeschalteten Akkumulatoren gespeist und parallel zur Funkenstrecke war zur Erhöhung der Kapazität des Sekundärstromkreises eine Batterie von vier Leydener-Flaschen geschaltet. Da sich durch diese Anordnung die bei jedem Ausgleich übergehende Elektrizitätsmenge bedeutend vergrößerte, war eine viel größere Lichtstärke des Funkens die Folge. Als Elektrodenmaterial dienten zur Beleuchtung zwei Eisenspitzen; zur Orientierung wurden zu den fünf Spektren, welche jede Platte aufnahm, als sechstes die ultravioletten Linien des Cadmiums photographiert. Durch eine Sammellinse aus Quarz wurde das Bild des Funkens auf den Spalt des Spektrographen geworfen, und zwischen dieser Sammellinse und dem Spalt befand sich die Quarzcuvette mit der absorbierenden Lösung. Als Lösungsmittel wurde Wasser, absoluter Alkohol, chemisch reines Benzol oder Chloroform von Kahlbaum verwandt. Die Konzentration der Lösungen war bei den Phenylmetallen und Metallsalzen $^1/_{20}$ molar in Bezug auf das Metall. Die Belichtungsdauer betrug 30 Sekunden.

## Über die Farbe der Atome.

Der Benzolring ist, welche Konstitution man ihm auch geben mag, ein Chromophor ersten Ranges. Wenn auch reines Benzol in dicken Schichten zwei Absorptionsstreifen bei $\lambda$ 606.$_5$ und $\lambda$ 563.$_0$[1]) aufweist, so erstreckt sich dennoch das Hauptgebiet seiner intensiven selektiven Absorption nicht in das sichtbare Gebiet herein. Um Bonzol sichtbar zu färben, müssen wir die Absorptionsbande in das sichtbare Gebiet verschieben; dies geschieht durch Ausschaltung eines oder mehrerer Wasserstoffatome und Ersatz derselben durch träge Gruppen oder Elemente. Bei den Phenylmetallen gelingt dies offenbar nicht in dem Maße; denn sie sind durchweg farblos im sichtbaren Teil, aber wohl gefärbt im Ultraviolett. Sie mit Rücksicht auf die Wirkung des eingeführten Metallatoms zu betrachten, soll Aufgabe des folgenden Abschnittes sein.

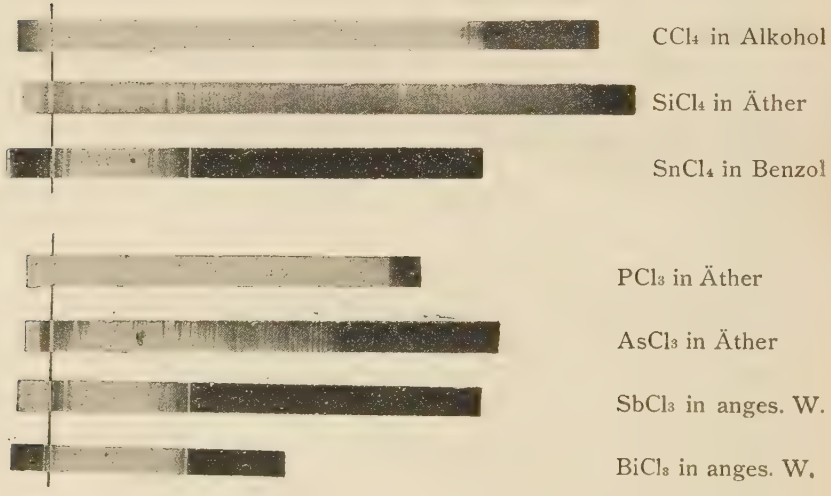
Bei einer Untersuchung über die Didym-Salze fand zuerst Bunsen[2]) eine Gesetzmäßigkeit inbezug auf die Farbe der Atome. „Man sieht, daß sämtliche Streifen bei den untersuchten Salzen in der Ordnung der wachsenden Atomgewichte nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben werden." William Ackroyd stellte später eine „metachromatische Skala" auf (weiß, blau, grün, gelb, orange, rot, braun, schwarz), von welcher er sagt: „In a series of molecules with a constant radical R, and a weigt-variable radical R', the colour varies in a definite order, increase of weight of the variable radical R' causing change of colour towards the black end of the colour scale." Schütze[4]) erweiterte dann dieses von Ackroyd für anorganische gefärbte Körper aufgestellte Gesetz auf organische Farbstoffe in der Weise, daß er behauptete und bewies, daß durch Einführung bathochromer Gruppen mit zunehmendem Molekulargewicht die Farbe im allgemeinen vertieft wird, d. h., daß die Absorptionsbanden von Violett nach Rot wandern.

---

[1]) Formánck, Spektralanalyse, pag, 210.
[2]) Pogg. Ann. 128, p. 100–108 (1866).
[3]) Ackroyd. Chemical News 1893, 27. 1903, 217.
[4]) Z. phys. Chemie 9., p. 109—136.

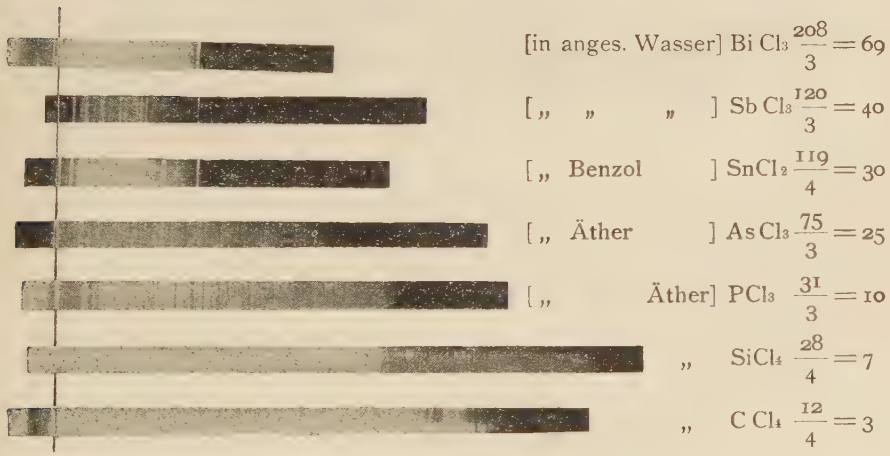
Dieses nur für das sichtbare Gebiet des Spektrums aufgestellte Gesetz dehnen wir nun auf das Ultraviolett aus, und wollen untersuchen, ob auch hier die farbenändernde Wirkung der Elemente derselben Mendelejeff'schen Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht in obigem Sinne zunimmt. Es steht ja im Einklang mit Ångströms Resonanztheorie, daß durch Vermehrung der molekularen Masse im allgemeinen die Absorption vergrößert wird, weil mehr Energie zum Mitschwingen verbraucht wird. Es ließe sich also auf diese Weise die vertiefende Wirkung vieler Auxochrome rein mechanisch erklären.*)

Beginnen wir die Untersuchung mit einigen anorganischen Chloriden von gleichem Typus. Die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Zinn, und dann Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut stehen je in einer Reihe des periodischen Systems der Elemente und ihre Reihenfolge ist die oben eingehaltene.



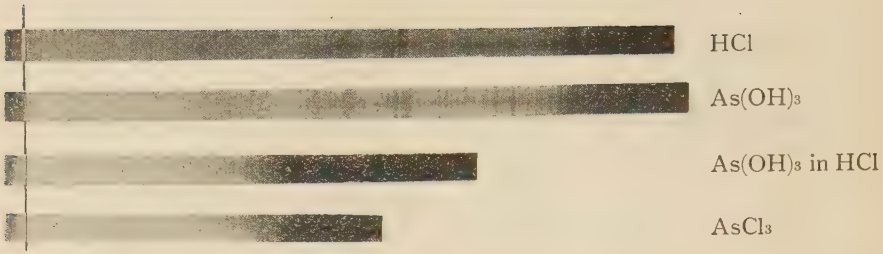

*) Hiebei kann auf die noch in der Entwicklung begriffene Elektronentheorie nicht Rücksicht genommen werden, weil die Zahl der schwingungsfähigen Elektronen an den Elementaratomen unbekannt ist. Wenn hier von den Absorptionswirkungen oder Schwingungsfähigkeiten der Atome die Rede ist, so sind darunter die entsprechenden Summenfunktionen der Elektronen zu verstehen.

In der Tat sehen wir besonders in der zweiten Serie die Absorptionsbande mit wachsendem Atomgewicht der Metallatome gegen den sichtbaren Teil des Spektrums vorwärtsgehen. Rein mechanistisch betrachtet müssen sich die beiden obigen Serien in eine vereinigen lassen. Wir haben in der ersten Serie Verbindungen vom Typus $\overset{IV}{Me}Cl_4$, in der zweiten Serie vom Typus $\overset{III}{Me}Cl_3$. Die Schwingungsfähigkeit eines Chloratoms wird also durch eine Belastung von $\frac{Me^{IV}}{4}$, resp. $\frac{Me^{III}}{3}$ gedämpft. Wenn wir nun die Chloride in der Reihenfolge anordnen, daß die auf ein Chloratom treffende Belastung allmählich zunimmt, müssen in demselben Maße die Absorptionsbande vorrücken, vorausgesetzt, daß obige Behauptung richtig ist:




Lösungen $^1/_{20}$ molar.

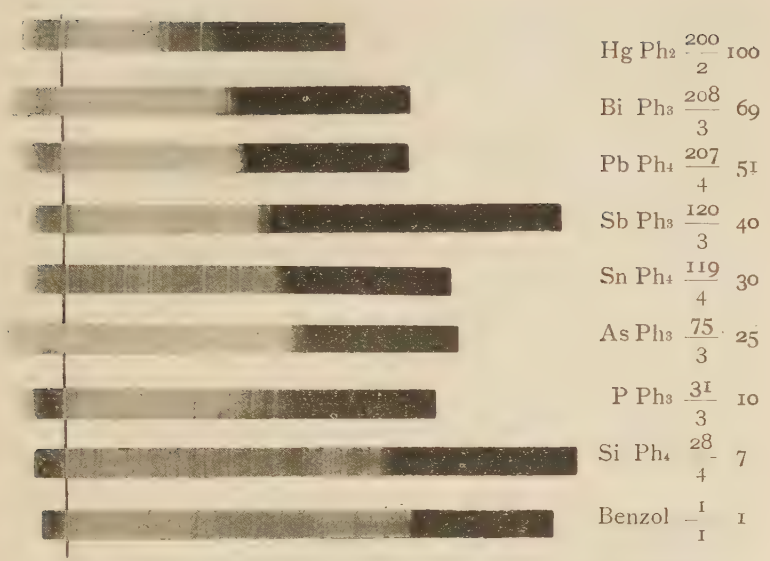
Das ist, wie man sieht, der Fall. Die sich beim Kohlenstoff ergebende Diskrepanz hat ihre Ursache in anderen Verhältnissen. Untersucht man nämlich z. B. eine wässerige Lösung von Salzsäure und von arseniger Säure auf ihre lichtabsorbierende Kraft, so sind beide fast vollkommen diaktinisch.



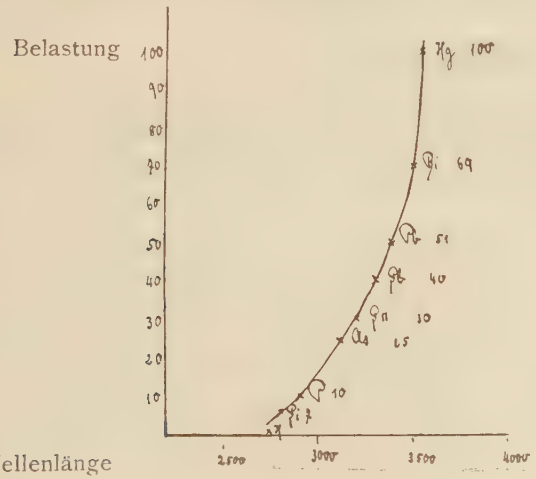

Löst man aber die arsenige Säure in Salzsäure auf und untersucht diese Lösung, so tritt etwas ganz unerwartetes ein. Das Absorptionsspektrum ist nunmehr mit dem von Arsentrichlorid identisch; daraus geht hervor, daß undissociiertes Arsentrichlorid die Strahlen absorbiert, für welche die hydrolytischen Spaltungsstücke durchlässig sind. Ähnliche Bindungen der Chloratome am Kohlenstoffatom müssen nun auch bei dem schon durch abweichende Beständigkeit ausgezeichneten Tetrachlorkohlenstoff maß gebend sein.

Wir können die Behauptung von der hauptsächlich mechanistischen Ursache der Lichtabsorption noch durch ein zweites Beispiel erhärten. Wir haben in den Phenylmetallen Stoffe von ähnlichen Typus, wie er in den Chloriden vorliegt, aber von ganz anderer Bindungsweise der Metallatome. Wenn sich daher aus den Absorptionsverhältnissen der Phenylmetalle ähnliche Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen wie aus den Absorptionsverhältnissen der Chloride, so beweist das unzweifelhaft, daß der chemische Charakter der Bindungen bei der Lichtabsorption eine geringe Rolle spielt im Verhältnis zum Atomgewicht.

Ordnen wir eine Anzahl von Phenylmetallen mit möglichst verschiedenem Zentralatom in der bei den Chloriden eingeschlagenen Weise, so ist dieselbe Gesetzmäßigkeit sofort ersichtlich. Aber nicht nur, daß die Metallatome, im Benzolkern eingeführt, bathochrom wirken, nicht nur, daß die farbändernde Wirkung der Elemente derselben Mendelejeffschen Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht wächst, sondern ganz allgemein nimmt hier die Lichtabsorption zu im Verhältnis des pro Phenylgruppe treffenden Gewichts-



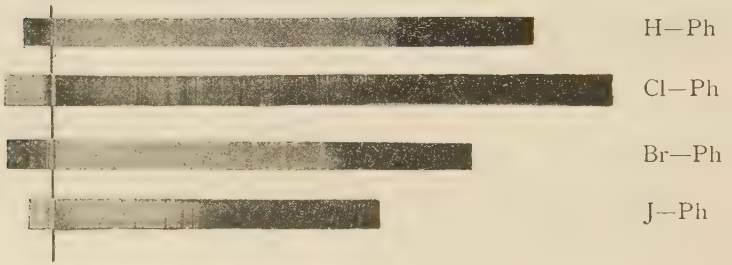

anteiles des mit ihr verbundenen Metallatoms. Trägt man diese Verhältnisse in eine Kurve ein, so wird die Gesetz-



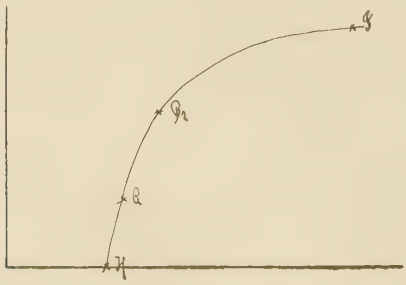

mäßigkeit noch klarer. Auf der Abszissenachse trägt man die Wellenlänge ein, bis zu welcher sich die Absorptionsbande erstreckt, auf der Ordinate den pro Phenylgruppe

treffenden Gewichtsteil des Metallatoms, den man die „Belastung“ nennen kann. Mit steigender Belastung nimmt der metallische Charakter der Zentralatome zu und die Abhängigkeit vom chemischen (metalloiden oder metallischen) Charakter des Zentralatoms findet ihren Ausdruck in der Krümmung der Kurve. Wäre die Lichtabsorption lediglich eine Funktion der Belastung, so müßte die Kurve eine gerade Linie sein; in der Tat aber ist die Kurve in der Gegend der Elemente amphoteren Charakters gekrümmt, und streckt sich je mehr, je eindeutiger metallisch die Natur des hemmenden Atomes wird.

Nach diesen Betrachtungen erscheint es selbstverständlich, daß sich bei Einführung von Halogen in den Benzolkern ähnliche Gesetzmäßigkeiten auffinden lassen werden:




Sobald der Wasserstoff der Phenylgruppe durch Halogen ersetzt wird, beginnt die Wanderung der Absorptionsbande nach dem sichtbaren Teile hin und das Maximum des Fortschreitens ist erreicht, wenn das schwerste Atom in den Kern eingeführt ist.

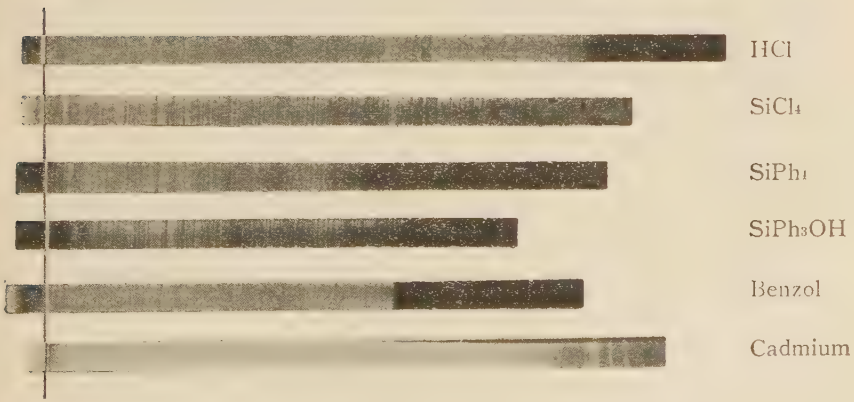


Die Ausdehnung derartiger Untersuchungen auf andere homologe Reihen kann manche Zusammenhänge finden und manche Vielheit unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfassen lassen.

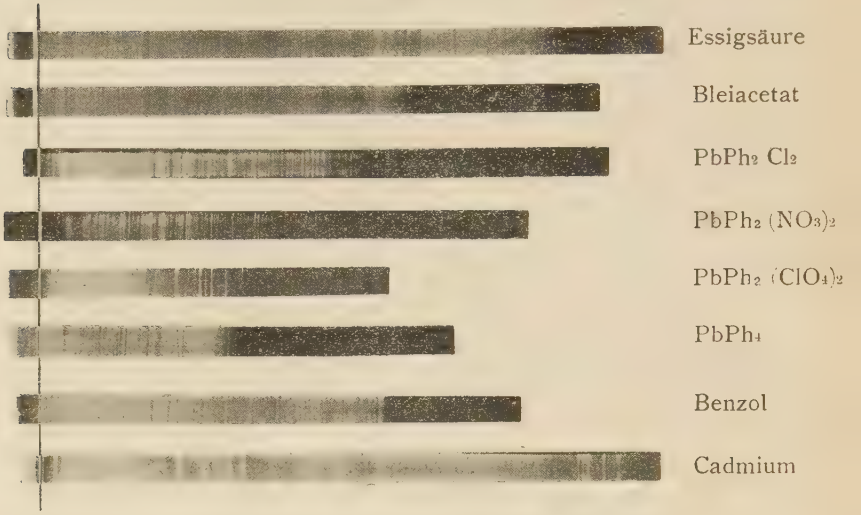
## Der Einfluß der Häufung von Phenylgruppen im Molekül auf die Lichtabsorption.

Die Einführung eines zweiten und dritten Chromophors zu einem im Molekül schon vorhandenen hat im allgemeinen eine Vertiefung des Farbtones zur Folge, wie denn auch der Schluß nahe liegt, daß bei solchen Verbindungen das Absorptionsvermögen eine additive Eigenschaft inbezug auf die Zahl der vorhandenen chromophoren Gruppen sei. Wie verhalten sich in dieser Beziehung die Phenylmetalle?

Um den Einfluß des an den Phenylresten sitzenden Metallatomes zu eliminieren, vergleichen wir zunächst Verbindungen gleichen Zentralatoms. Betrachten wir die Verhältnisse zuerst bei Siliciumtetraphenyl und Triphenylsilikol, so sehen wir durch Einführung der vierten Phenylgruppe die Absorptionsbande um ein beträchtliches Stück gegen den sichtbaren Teil vorgeschoben:



Das gleiche gilt für die Phenylverbindungen des Bleis:




Die sich von der relativ phenylarmen Base Bleidiphenyloxyd ableitenden Salze absorbieren schwach im Verhältnis zu Bleitetraphenyl.

Auch bei den übrigen Phenylmetallen beobachten wir ein starkes Vorgehen der Absorptionsbande vor die Linie des Benzols. Es hat also den Anschein, als ob die Vereinigung mehrerer Phenylgruppen an einem Zentralatom eine gesteigerte Lichtabsorption zur Folge hätte.

Betrachten wir aber die Absorptionsspektren genauer, so beobachten wir, daß die phenylreichsten Moleküle durchaus nicht zugleich die am stärksten absorbierenden sind; bei Quecksilberdiphenyl mit nur 2 Phenylen erstreckt sich die Absorption weiter nach links als bei Wismuttriphenyl mit 3, und hier wieder weiter als beispielsweise bei Zinn mit 4 Phenylgruppen im Molekül. Das Ergebnis ist merkwürdig und überraschend. Diese unerwartete Tatsache findet ihre Erklärung im vorigen Abschnitt, in welchem ich zeigte, daß die Lichtabsorption ja von der Belastung des absorbierenden Kernes abhänge. Je weniger das Phenyl beschwert ist, je mehr sich das Gewicht des den Wasserstoff ersetzenden

Elementes dem des Wasserstoffs nähert, um so geringer wird die Absorption. Ein ähnlicher Effekt wird offenbar dadurch erzielt, daß man an ein schweres oder träges Atom möglichst viele Phenylgruppen hängt; denn so wird der auf eine Gruppe treffende Gewichtsanteil möglichst klein, die Schwingungszahl des durchgehenden Lichtes für jeden Phenylrest und damit für das ganze Molekül steigt wieder und nähert sich mit wachsender Zahl der Phenylgruppen der des Benzols. Wir gelangen so also zu dem beachtenswerten Resultat, daß die Einführung nur der ersten Phenylgruppe eine Steigerung der Lichtabsorption bewirkt, während die Anhäufung mehrerer Phenylreste im Molekül die Absorptionsbande wieder nach dem brechbareren Ende hinausschieben kann, bis im Grenzfall die Linie des Benzols erreicht sein wird.

## Beitrag zur Färbung der Sulfide.

So eingehend man sich auch mit der Frage nach der Ursache der Färbung der anorganischen Sulfide beschäftigt hat, so gering sind die Erfolge auf diesem schwierigen Gebiet gewesen; denn es ist hier, wie bei den anorganischen Substanzen überhaupt, fast unmöglich, in Analogie mit den organischen Farbstoffen Schritt für Schritt in ihren Komplex einzudringen, oder sie langsam abzubauen. Sie treten uns sofort in ihrer ganzen Einheit entgegen, und beim Versuch, ein Stück von ihnen abzuspalten, zerfällt das ganze Gebilde so vollkommen, daß sich aus den Reststücken nicht mehr auf das Ganze zurückschließen läßt. Dazu kommt, daß bei ihnen, im Gegensatz zu den organischen gefärbten Körpern, nicht die Struktur, die Atomverkettung, den Hauptausschlag für die Lichtabsorption gibt, sondern die, mit dem Schwefel verbundene Base hat einen großen Anteil an der Farbe der ganzen Verbindung, ohne daß es gelänge, diesen Anteil genau zu definieren, um ihn hernach eliminieren zu können.

Nun hat wohl zuerst Ackroyd[1]) in Weiterverfolgung der oben angeführten Theorie auch eine Erklärung für die

[1]) Chem. News 1893 p. 27.

Färbung der Sulfide entwickelt. Er nimmt auch hier an, daß sich mit zunehmendem Molekularvolumen die Farbe auf seiner metachromatischen Skala gegen das schwarze Ende hin verschiebe. Als Beispiel führt er an:

| Verbindung | Molek. vol. | Farbe |
|---|---|---|
| ZuS | $24._8$ | weiß |
| CdS | $31._9$ | gelb |
| HgS | $30._0$ | rot bis schwarz. |

Abgesehen davon, daß es manche Ausnahmen hat, reicht dieses Gesetz nicht hin, die Vielheit der Erscheinungen zu erklären. Dagegen hat man allen Grund, anzunehmen, daß viele gefärbte Metallsulfide polymerer Natur sind. Den strikten Beweis hiefür kann man allerdings bis jetzt noch nicht erbringen, da von Metallsulfiden wegen deren Unlöslichkeit in jeglichem Lösungsmittel Molekulargewichtsbestimmungen nicht gemacht werden können. Aber aus einer Arbeit von F. W. Küster und Eduard Heberlein[1]) über die Sulfide der Alkalien geht die Polymerisationsfähigkeit des Schwefels klar hervor. Daraus läßt sich folgern, daß die hohe Tendenz des Schwefels zur Polymerisation, sei es in reinen Schwefelmolekülen oder in Molekülen mit gemischten Atomen, auch eine Zusammenlagerung von mehreren, Schwefelatome enthaltenden Molekülen bewirken könne. Daß ein solches polymeres Molekül desto intensiver Licht absorbiert, je mehr Moleküle sich zu seiner Bildung zusammengeschlossen haben, ist eine Erfahrungstatsache, die wir aus der organischen Chemie herübernehmen. Es käme also nur darauf an, zu beweisen, daß eine Polymerisation wirklich eingetreten ist.

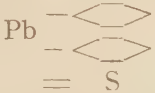
Das Bleisulfid ist intensiv schwarz gefärbt. Man erhält es beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Bleisalzes. Wenn man aber die Lösung stark sauer macht, so fällt nicht sofort das schwarze Bleisulfid aus, sondern man erhält einen ziegelroten Niederschlag, dem je nach den Bedingungen die Zusammensetzung

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 53–84.

$PbCl_2 + 3PbS$, $PbS \cdot PbCl_2$ oder $3PbS \cdot 2PbCl_2$[1]) zukommt. Auch K. A. Hofmann[2]) hat solche komplizierte, sehr wenig beständige Bleisulfid-Bleihalogenidverbindungen beschrieben. Bei längerem Behandeln mit Schwefelwasserstoff gehen sie alle leicht in das gewöhnliche schwarze Bleisulfid über. Hier hätten wir also einen der seltenen Fälle, wo es gelingt, die Reaktion vor dem definitiven Ende zum Stehen zu bringen, und das eine oder andere Zwischenprodukt zu fassen. Aus eben diesen Zwischenprodukten geht nun die große Tendenz eines Schwefel haltigen Moleküls zur Zusammenlagerung ohne weiteres hervor. Diese komplizierten Produkte sind rot gefärbt, das heißt, ihr Absorptionsspektrum ist schon ziemlich weit in das sichtbare Gebiet hereingerückt. Läßt man noch mehr Schwefelwasserstoff auf diese polymeren Moleküle einwirken, so gehen sie vollends in Sulfid über, die Polymerisationsfähigkeit und damit die Größe der Gebilde steigt noch mehr, die Farbe dieser Verbindungen ist schwarz; denn nun hat sich das Absorptionsspektrum über das ganze sichtbare Gebiet ausgedehnt.

Es ist ohne weiteres auch nicht einzusehen, warum das einfache Molekül PbS sichtbar gefärbt sein soll; denn in allen anderen Bleiverbindungen mit farblosem, negativem Jon sind die Verbindungen selbst auch farblos; also muß das positive Bleijon ebenfalls ungefärbt sein; daß das einfache Schwefeljon ebenfalls ungefärbt ist, geht aus den Sulfiden der Alkalien, Erdalkalien, des Zinks u. a. m. hervor.

Es läßt sich nun noch ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, daß die einfache Verbindung Pb = S ungefärbt ist, d. h. daß ihr Absorptionsspektrum nicht in das sichtbare Gebiet hereinreicht, erbringen. Das Bleidiphenylsulfid



stellt einen schön krystallisierenden, wegen des hohen spezifischen Gewichtes das Licht stark brechenden Körper

[1]) V. Lescher. Journ. Am. chem. Soc. **23**, 680. **17**, 511.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 249.

vor. Hier haben wir die Bindung Pb = S in einem sicherlich nicht polymeren Molekül; die Verbindung ist farblos, und selbst der vereinigten Wirkung dieser Bindung mit den beiden chromophoren Phenylresten gelingt es nicht, das Absorptionsspektrum in das sichtbare Gebiet zu verschieben. Jedenfalls machen die beiden Phenylgruppen infolge ihres verhältnismäßig großen Molekularvolumens die Polymerisation mit einem oder mehreren Molekülen unmöglich. Auch das Absorptionsspektrum des Bleidiphenylsulfides (siehe nächste Seite!) besagt nur, daß, wie zu erwarten war, im Ultraviolett infolge der beiden Phenylgruppen und des S-atomes ziemliche Absorption stattfindet, die jedoch nicht an den sichtbaren Teil heranreicht.

Einen zweiten Beweis dafür, daß die Verbindung e i n e s Metallatomes mit Schwefel nicht gefärbt sein muß, liefert uns das Arsen. Zwar sind alle seine Sulfide, $As_2S_2$ (Realgar), $As_2S_3$ (Auripigment), $As_2S_5$ intensiv gelb bis rot gefärbt, gleichgültig, ob sie sich vom dreiwertigen oder fünfwertigen Arsen ableiten. Wenn wir nun die Strukturbilder dieser Moleküle betrachten:

so sehen wir schon hier — allerdings infolge der Drei- bezw. Fünfwertigkeit des Arsens bei der Zweiwertigkeit des Schwefels — ziemlich große Gebilde mit hohem Schwefelgehalt. Es ist, wenn man so will, der Anfang einer Zusammenlagerung von 2 Molekülen

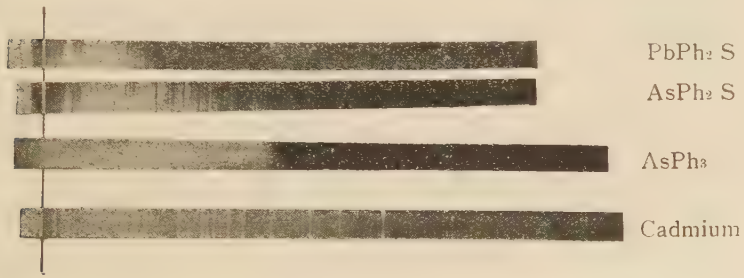
Hier gelingt es denn auch der vereinigten Wirkung der in einem relativ kleinen Molekül zusammengehäuften Schwefelatome, das Absorptionsspektrum in das sichtbare Gebiet vorzubewegen; darum sind diese Verbindungen gefärbt.

Daß aber die Bindung

$$-\overset{III}{As}=S \quad \text{oder selbst} \quad -\overset{V}{As}\overset{=S}{=S}$$

farblos ist, geht daraus hervor, daß das Phenylarsensulfid

gleichfalls farblos ist. Sein Absorptionsspektrum verglichen mit dem von Bleidiphenylsulfid und von Triphenylarsin sagt uns nichts Neues. Auch hier bleibt die Absorptionsbande außerhalb des sichtbaren Gebietes liegen.




Gerade bei den organischen Schwefelarsenphenylkörpern, wo infolge der großen Molekularvolumina dieser Verbindungen Polymerisation unmöglich ist, haben wir Gelegenheit, die einzelnen Phasen eines Anfanges der Polymerisation fassen und diese dann mit Rücksicht auf ihre Färbung betrachten zu können: Diphenylarsensulfid ist, wie wir oben sahen, farblos; aber selbst, wenn man noch mehr S-atome an das eine Arsenatom bindet, gelangt man nicht zu gefärbten Körpern: Nitrophenylarsendisulfid, ja sogar das Ammonsalz der Trithiophenylarsinsäure (die freie Säure ist nicht bekannt), ist ungefärbt:

farblos.

Sowie man aber 2 Moleküle zusammenkoppelt, tritt Färbung auf; das Phenylarsensesquisulfid ebenso wie das

Nitrophenylarsensesquisulfid sind gelblich gefärbt, obwohl sie

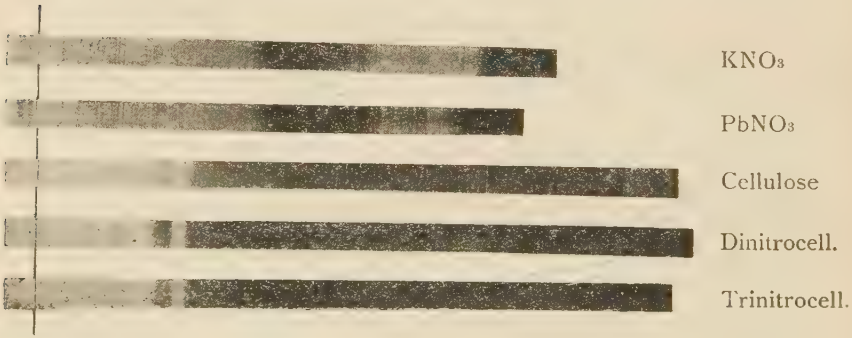
$$As_2S_3(C_6H_5)_2;\ [As(C_6H_5)NO_2]_2S_3$$

prozentisch viel weniger Schwefel enthalten als die obigen einfachen Moleküle. Daß aber die Färbung nicht „der Häufung der Phenylgruppe im einfachen Molekül" zu danken ist, glaube ich im vorigen Abschnitt bewiesen zu haben.

Alle diese Erscheinungen berechtigen zu dem Schluß, in gefärbten anorganischen Sulfiden von auffallender Absorptionskraft eine gewisse Kompliziertheit im Bau des Moleküls, nämlich eine Verkettung oder Zusammenlagerung mehrerer Moleküle anzunehmen.

## Beitrag zur Spektrographie der organischen Nitroxylverbindungen.

Die schon von Stockes und Miller[1]) beobachtete, dann von Soret[2]) und später von Hartley[3]) genauer untersuchte Tatsache, daß Nitrate im Utlraviolett Absorptionsstreifen zeigen, gab uns Anlaß zur Untersuchung des Reflexionsspektrums der Nitrocellulose:




Als Lichtquelle diente das Licht einer Bogenlampe. Zum Vergleich wurde reinste Baumwolle daneben photographiert. Die Cellulose war mit Gummi arabicum auf einem Karton befestigt. Vergleicht man die Absorptionsspektren

[1]) Phil. Trans. 152. II. p. 599—619 [1862].
[2]) Arch. sc. phys. et. nat. (2) 61 p. 322—359 (1878).
[3]) Trans chem. soc. 81 p. 556—574. 83 p. 221—246, p. 658—666.

von Cellulose und Nitrocellulose, so sieht man deutlich, daß die Einführung der Nitroxylgruppe die selektive Absorption auch auf das Gebiet von Strahlen ausgedehnt wird, für welches Nitrate noch diaktinisch sind. Man kann also im Reflexionsspektrum Cellulose und Nitrocellulose unterscheiden. Freilich läßt sich aus dem Reflexionsspektrum nicht ersehen, wie viele Nitrogruppen eingeführt sind; denn die Reflexionsspektren von Dinitrocellulose (Kollodiumwolle) und Trinitrocellulose (Schießbaumwolle) sind völlig gleich.

Dritter Teil.

# Verhalten von Bleichlorid aus Pechblende gegen Phenylmagnesiumbromid.

Das radioaktive Blei ist neuerdings vielfach zum Gegenstande ausführlicher physikalischer Untersuchungen gemacht worden. In Übereinstimmung mit den von Hofmann,[1]) Gonder und Wölfl erhaltenen qualitativen Resultaten stellten Stefan Meyer[2]) und Egon v. Schweidler durch quantitative Messungen fest, daß im Radioblei ein nichtstrahlender, aber sich umwandelnder Stoff (Halbierungsdauer ca. 40 Jahre) vorhanden ist, der nach seiner Stellung in der Deszendenzreihe RaD genannt wird, aus dem sich mittelbar eine $\beta$-strahlende Substanz, $RaE_2$, mit der Halbierungskonstanten von $4._8$ Tagen entwickelt, die dann schließlich in das nur $\alpha$-Strahlen aussendende RaF mit der Halbierungsdauer von 137 Tagen übergeht.

In dieser Reihe RaD strahlenlos $\rightarrow$ $RaE_1$ strahlenlos $\rightarrow$ $RaE_2$ $\beta$-strahlend $\rightarrow$ RaF $\alpha$-strahlend ist die zu den Schwermetallen gehörige Gruppe der Uranabkömmlinge enthalten, sie bildet das Ende des radioaktiven Uranzerfalles im Sinne der Hypothese von E. Rutherford.

Während nun dank der Arbeiten von Marckwald,[3]) Hofmann,[4]) Stefan Meyer[5]) und Egon v. Schweidler[6]) eine

[1]) Ann. d. Physik. [4] **15**, 615 [1904].

[2]) Wiener Sitzungsber. 114 IIa. Juli 1905, und Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **3**, 385 [1906].

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4239 [1902]; Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **2**, 136 [1905].

[4]) Ann. d. Physik [4] **15**, 625 [1904]; **15**, 621.

[5]) Wiener Sitzungsber. 115. IIa, 63, [1906].

[6]) Wiener Sitzungsber. 115. IIa, 63 [1906]; Lieben, Festschrift p. 408.

Abscheidung und analytische Charakteristik der Stoffe $RaE_2$[1]) und RaF gelungen ist, ist das bei RaD bisher nur in geringem Maße der Fall gewesen. Zweck dieser Arbeit war es daher, eine möglichst weitgehende Isolierung von RaD zu bewirken, dessen verhältnismäßig lange Existenzdauer (HC = 40 Jahre) eine nähere chemische Charakteristik ermöglicht. Die von Hofmann und Wölfl[2]) gefundenen Wege sind im wesentlichen folgende:

Die teilweise Krystallisation des Chlorides aus Wasser, oder besser noch aus starker Salzsäure, führt zur Anhäufung von RaD in den ersten, schwerst löslichen Teilen, während RaE und RaF in die Mutterlaugen wandern und gewöhnliches Blei in den Mittelfraktionen auftritt.

Viel schneller fördert die Destillation des radioaktiven Bleichlorides in Gegenwart von etwas Salmiak, wobei außer RaF und RaE auch RaD leichter als gewöhnliches Bleichlorid sich verflüchtigt. Entfernt man nämlich aus dem Destillat RaF und RaE durch wiederholtes Krystallisieren aus starker Salzsäure, und reinigt dann die ersten Krystalle durch Fällen aus blanker wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff, so ist das Sulfid anfangs kaum wirksam, entfaltet aber allmählich $\alpha$- und $\beta$-Aktivität in viel höherem Maße als das Ausgangsmaterial.

Bei der Elektrolyse von Nitrat- und Acetatlösungen wandert RaD in geringem Grade an die Anode und wird an der Kathode dann erheblich konzentriert, wenn diese aus Quecksilber besteht.

Läßt man Zink auf das geschmolzene Radiobleichlorid längere Zeit einwirken, so häufen sich RaD, RaE und RaF, letztere beiden sehr stark in dem metallischen Regulus an, während durch ein mitgeschmolzenes Silberblech nur RaF und RaE reduziert werden.

Alle diese Methoden führen schließlich zu einem Verhältnis von RaD zu inaktivem Blei, das bis jetzt nicht so

[1]) F. Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 780 [1906].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2425 [1907].

weit verschoben werden konnte, daß eine Isolierung von RaD möglich erschien.

Günstigere Bedingungen bietet nun die Überführung von Chlorblei in Bleitetraphenyl unter Anwendung von Phenylmagnesiumbromid.

### Ausführung der Aktivitätsbestimmungen.

Zur Erkennung und Messung der Gesamt-Strahlung benützte ich ein Elektroskop, das nach Elster und Geitel von Günther und Tegetmaler in Braunschweig konstruiert war. Der zu prüfende Körper wurde einem, am einen Ende mit einer Kupferplatte versehenen, am anderen Ende mit den Blättchen des Elektroskops leitend verbundenen Kupferdraht bis auf 3 cm Abstand genähert; um die Kupferplatte und das Präparat wurde bei der Messung anfänglich ein engmaschiges Kupferdrahtnetz gestellt.

Die $\beta$-Aktivität wurde ebenfalls an einem Elektroskop von obiger Firma gemessen. Die Anordnung dazu war im ganzen die gleiche, wie sie oben für die Gesamt-Strahlung beschrieben ist; nur wurde bei jeder Messung über das auf einem Eisenteller montierte Elektroskop ein zur Erde abgeleiteter Metallkasten gestellt. Eisenteller und Elektroskopgehäuse waren gleichfalls geerdet; die Substanz wurde in einem Bleischälchen zur Messung der Gesamtstrahlung unter die Kupferplatte gestellt; zur Messung der $\beta$-Strahlung wurde das die Substanz enthaltende Bleischälchen mit schwarzem Papier und darauf gelegtem und geerdetem Kupferdrahtnetz bedeckt. Die Beobachtung des Elektroskops wurde durch ein in dem Metallkasten angebrachtes Fenster ermöglicht.

Nach dem Laden des Elektroskops durch den negativen Pol einer Zambonischen Säule wurde die Zeit gemessen, während welcher das Potential von 120—30 Volt, oder das eine Aluminiumblättchen von Teilstrich 10 bis Teilstrich 5 der Skala fiel. Zum Vergleich wurde das die gemessene Substanz enthaltende Schälchen durch ein leeres, dann durch ein mit Uranoxyduloxyd beschicktes Schälchen ersetzt und

abermals die zur nämlichen Potentialverminderung nötige Zeitdauer festgesetzt. Hierauf wurde das Schälchen mit schwarzem Papier und Kupferdrahtnetz bedeckt und so alle Messungen wiederholt.

Die Reduktion auf Uraneinheiten geschah nach folgender Formel:

$$\text{Intensität d. Subst.} = \frac{e}{\text{Sek.}_{\text{d. Subst.}}} - \frac{e}{\text{Sek.}_{\text{leer.}}} \text{ (ohne Präp.)}$$

$$\text{Intensität v. } Ur_3O_8 = \frac{e}{\text{Sek.}_{Ur_3O_8}} - \frac{e}{\text{Sek.}_{\text{leer.}}}$$

wo e die jeweilige Potentialverminderung bedeutet. Die Stärke des Präparates, bezogen auf $Ur_3O_8 = 1$ ist

$$\frac{J_{\text{Subst.}}}{J_{Ur_3O_8}} = \frac{(\text{Sek.}_{\text{leer}} - \text{Sek.}_{\text{Subst.}})\ \text{Sek.}_{Ur_3O_8}}{(\text{Sek.}_{\text{leer}} - \text{Sek.}_{Ur_3O_8})\ \text{Sek.}_{\text{Subst.}}}$$

## Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Die Methode der Phenylierung ist im ersten Teil dieser Arbeit genau beschrieben. Die Reaktion verläuft, wie dort bereits angegeben, nach der Gleichung:

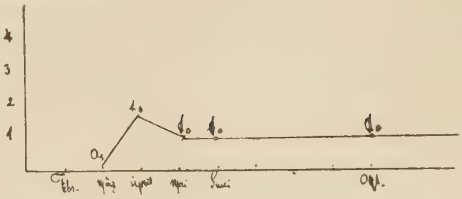
$2PbCl_2 + 4MgBrC_6H_5 = Pb(C_6H_5)_4 + 4MgHal_2 + Pb.$

Wie man sieht, wird das angewandte Chlorblei in 2 Teile zerlegt; ein Teil geht als Tetraphenylblei in organische Bindung, der andere Teil fällt elementar aus.

Untersucht man zunächst den in organische Bindung gehenden Teil so findet man, daß das darin enthaltene Blei im Verhältnis zum Ausgangsmaterial nur wenig wirksam ist, und auch die Aktivität des aus diesem Phenylblei durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellten Sulfates führt zum gleichen Schluß. Unmittelbar nach der Abscheidung sind die Präparate fast inaktiv; beim Liegen nimmt die Aktivität anfangs zu, um dann wieder zu sinken. Tragen wir die Ergebnisse der Untersuchung in ein Ordinatensystem ein, so bekommen wir die Zustandskurve der Aktivität des in organischer Bindung befindlichen Bleis. Auf der Ordinate werden die Aktivitäten, ausgedrückt in Uraneinheiten abgetragen, auf der Abszisse die Zeiten, nach welchen die Messung vorgenommen wurde:

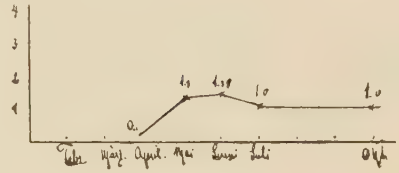
I. Reihe.

Ur = 1.



II. Reihe.

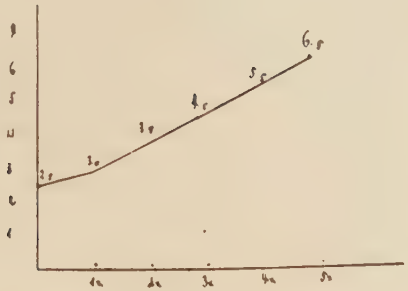
Ur = 1.



Ganz andere Resultate erhält man bei der Untersuchung des sich beim Schütteln der Benzollösung mit Wasser ausscheidenden Magnesiaschlammes, welcher also die Teile des Chlorides enthält, die sich der organischen Bindung entzogen hatten. Dieser Schlamm wurde einmal mit Salpetersäure, dann mehreremal mit Salzsäure abgedampft, hierauf zur Entfernung von RaE und RaF mit heißem Wasser ausgezogen und schließlich das aus der siedenden Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Sulfid in Chlorid übergeführt. Das so erhaltene Chlorid wurde abermals mit Magnesiumbromphenyl umgesetzt und obiges Verfahren mehrmals wiederholt. Vergleicht man das nach mehreren Umsetzungen erhaltene Chlorid mit dem Ausgangsmaterial, so findet man eine beträchtliche Steigerung von $\alpha$- und $\beta$-Aktivität, und diese Aktivität nimmt beim Lagern zu ohne innerhalb der Beobachtungszeit (1 Jahr) wieder zu sinken. Nachfolgende Kurven mögen diese Beobachtungen näher illustrieren. Die Ordinate trägt die Aktivitäten, ausgedrückt in Uraneinheiten, die Abszisse die Zahl der Umsetzungen, nach welchen die Messungen ausgeführt wurden. Das Alter der Präparate, deren Aktivitäten folgendem Kurvenmaterial zu Grunde liegen, beträgt beiläufig 1 Jahr.

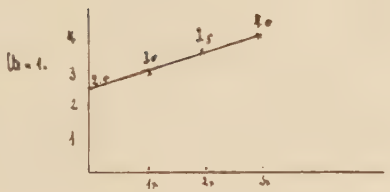
I. Reihe.

Ur = 1.



II. Reihe.

Ur = 1.



## Äquivalentgewichtsbestimmung.

Von den stärksten nach der Methode der Phenylierung dargestellten Präparaten aus dem Rückstande wurden Äquivalentgewichtsbestimmungen vorgenommen. Dazu wurden die als Chloride vorhandenen Präparate zunächst 8 Stunden mit $^2/_3$ der berechneten Menge reinsten Zinks zusammengeschmolzen und dann das dabei ausgeschmolzene Metall noch flüssig von dem Chlorzink-Chlorbleigemisch getrennt. Nach dem Erkalten wurde die Oberfläche des Regulus gereinigt, genau gewogen, alsdann in einem neuen Jenaer Becherglas in Salpetersäure gelöst und diese Lösung im Platintiegel zur Trockne gebracht. Das bei 95° konstant gemachte Nitrat wurde gewogen, dann durch Glühen in Oxyd übergeführt und dieses schließlich durch vorsichtiges Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Oxyd und Sulfat wurden ebenfalls konstant gewogen; zur Kontrolle

wurde nebenher gewöhnliches Blei ebenso behandelt. Dabei ergab sich:

| Gewöhnl. Blei. | | Präparat I. | | Präparat II. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pb | $0._{2648}$ | Metall | $0._{2852}$ | Metall | $0._{2210}$ |
| Nitrat | $0._{4235}$ | | $0._{4581}$ | | $0._{3603}$ |
| Berech. | $0._{4232}$ | | $0._{4558}$ | | $0._{3532}$ |
| Äquiv. | $103._{45}$ | | $102._{25}$ | | $98._{26}$ |
| Oxyd. | $0._{2852}$ | | $0._{3090}$ | | $0._{2395}$ |
| Ber. | $0._{2853}$ | | $0._{3073}$ | | $0._{2381}$ |
| Äquiv. | $103._{84}$ | | $95._{85}$ | | $95._{57}$ |
| Sulfat | $0._{3875}$ | | $0._{4196}$ | | $0._{3272}$ |
| Ber. | $0._{3877}$ | | $0._{4176}$ | | $0._{3236}$ |
| Äquiv. | $103._{43}$ | | $101._{86}$ | | $99._{89}$ |

Die Äquivalentgewichte wurden berechnet nach den Formeln

$$1.) \quad \frac{x}{x + 62} = \frac{\text{Metall}}{\text{Nitrat}}$$

$$2.) \quad \frac{x}{x + 8} = \frac{\text{Metall}}{\text{Oxyd}}$$

$$3.) \quad \frac{x}{x + 48} = \frac{\text{Metall}}{\text{Sulfat.}}$$

Diese Äquivalentgewichtsbestimmungen zeigen, daß in dem am schwersten phenylierten Teile des radioaktiven Bleichlorids sich eine Substanz befindet, die ein niedrigeres Äquivalentgewicht besitzt als das Blei selbst. Da nun in eben diesen Materialien die Aktivität mit der Zeit nicht abnimmt, sondern wächst, ist diese Beimengung wohl als das Radioblei (RaD) anzusprechen.

Für die Aufarbeitung von nicht konzentriertem Bleichlorid kommt die Methode der Phenylierung zu teuer, sie bietet aber sehr bedeutende Vorteile, um den durch Destillieren mit Salmiak, durch Elektrolyse oder durch Krystallisation angereicherten Ra-D-Präparaten gewöhnliches inaktives Blei zu entziehen.

Wenn so die Konzentration von Ra-D eine gewisse Höhe erreicht hat, so bietet sich ein neuer Weg, um die Anreicherung von Ra-D noch höher zu treiben; das ist die Sublimation des Sulfats. Zu diesem Zweck raucht man das von der Phenylierung her übrig gebliebene Chlorid vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure ab, bis sich keine $SO_3$-Dämpfe mehr entwickeln. Dann setzt man die das Sulfat enthaltende Platinschale unter einen Trichter mit langem Trichterrohr und erhitzt zur hellen Rotglut. Der an den Trichterwandungen sitzende Anflug wird mit verdünntem Ammoniak abgelöst und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Anbei der Erfolg der Sublimation:

Sublimat.

| 4. Febr. 1908. | Gesamt- | $\beta$-Strahlung |
|---|---|---|
| Elektr. leer | 11′ 15″ | 11′ — |
| $Ur_3O_8$ | 5′ 30″ | 9′ — |
| Sublimat | unmessbar | — 5″ |
| 10. Febr. 1908. | | |
| Elektr. leer | 13′ 15″ | 7′ 30″ |
| $Ur_3O_8$ | 5′ 50″ | 7′ — |
| Sublimat | unmessbar | — 20″ |
| 1. Juni 1908. | | |
| Elektr. leer | 7′ — | 13′ — |
| $Ur_3O_8$ | 4′ 45″ | 7′ — |
| Sublimat | unmessbar | — 25″ |

Rückstand.

| 8. Febr. 1908. | | |
|---|---|---|
| Elektr. leer | 12′ 15″ | 13′ — |
| $Ur_3O_8$ | 5′ 50″ | 8′ — |
| Rückstand | — 45″ | 6′ — |
| 22. Febr. 1908. | | |
| Elektr. leer | 9′ 20′ | 7′ 30″ |
| $Ur_3O_8$ | 5′ 15″ | 7′ 20″ |
| Rückstand | — 50″ | 5′ 30″ |

1. Juni 1908.

| | | |
|---|---|---|
| Elektr. leer | 7′ — | 7′ 30″ |
| $Ur_3O_8$ | 4′ 45″ | 7′ — |
| Rückstand | — 50″ | 5′ 45″ |

In der Zeit vom 22. Febr. bis 1. Juni wurden die Messungen oft wiederholt und blieben die Präparate während dieser Zeit konstant. Der analytische Charakter der Sublimate ist der des Bleies; sie unterscheiden sich von diesem nur durch die leichte Flüchtigkeit der Sulfate. Versucht man die Sublimate mit Ammoniak auszuziehen, so besitzt dieser Auszug nach dem Eindampfen nur eine gewisse $\alpha$-Aktivität und auch die Schwefelammonauszüge erweisen sich als $\beta$-strahlenlos.

Ähnlich wie bei einigen früher erhaltenen Präparaten wurde auch von diesen Sublimaten eine Äquivalentgewichtsbestimmung ausgeführt durch Überführung des Nitrats in Sulfat; dabei ergaben sich folgende Werte:

$0._{0512}$ Nitrat gaben
$0._{0459}$ Sulfat.

Errechnet man daraus das Äquivalentgewicht nach der Formel

$$\frac{x + 62}{x + 48} = \frac{0.0512}{0.0459},$$

so bekommt man $73._{24}$. Daraus folgt also wiederum, daß sich in diesem Teil eine Substanz befindet, welche ein niedereres Äquivalentgewicht besitzt als das Blei selbst mit dem Äquivalentgewicht 103.

Das Sulfat dieses Präparates ist gleich nach der Herstellung äusserst stark $\alpha$-wirksam, so daß eine genaue Messung unmöglich ist; dagegen ist die durch schwarzes Papier dringende $\beta$-Strahlung zunächst nicht bedeutend, da $RaE_2$ durch die vorausgehende analytische Reinigung zusammen mit dem Wismut entfernt wurde. Nach 4 Wochen aber ist die $\beta$-Aktivität auf 14 Uraneinheiten gestiegen, die $\alpha$-Aktivität ist unmeßbar stark. Nach 8 Wochen war Emanation noch nicht nachweisbar.

Vergegenwärtigen wir uns die Eigenschaften des Radiobleis noch einmal, so finden wir in seinen analytischen Reaktionen nirgends ein bemerkenswertes Abgehen vom analytischen Charakter des gewöhnlichen Bleis. Was es vom Blei unterscheidet, ist seine größere Tendenz, in die elementare Form überzugehen, und diese findet ihren Ausdruck in dem Verhalten gegen Magnesiumbromphenyl sowie in der leichteren Reduzierbarkeit seines flüssigen Chlorides durch geschmolzenes Zink. Charakteristisch für RaD ist ferner die größere Flüchtigkeit seiner Verbindungen, wie wir sie bei der Destillation des Chlorides zu seiner Konzentration benutzen, oder — und damit stellt sich RaD in sehr bemerkenswerter Weise in Gegensatz zu gewöhnlichem Blei — die Sublimierbarkeit seines Sulfats.

# Lebenslauf.

Ich, Johann Georg Ebert, bin geboren zu Ansbach im Kreise Mittelfranken am 3. April des Jahres 1885 als älterer Sohn des Fabrikbesitzers Georg Ebert und seiner Ehefrau Emilie, geborenen Sichermann. Nach dreimonatlichem Privatunterricht im Lesen, Schreiben und Rechnen trat ich im September 1891 in die 2. Klasse der Volksschule zu Ansbach ein, allwo ich bis zur 4. Klasse blieb. Vom September 1894 bis Juli 1903 besuchte ich das humanistische Gymnasium meiner Vaterstadt, um nach Erhalt des Reifezeugnisses beim II. Feldartillerie-Regiment „Horn" in Würzburg meinen militärischen Pflichten als deutscher Staatsbürger zu genügen. Während des Dienstjahres war ich auf der Julius Maximilians-Universität zu Würzburg immatrikuliert. Im Oktober 1904 bezog ich die Kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München. Hier bestand ich im Juli 1906 das Verbandsexamen und unterzog mich dann noch der Ergänzungsprüfung in Mineralogie, dem Doktorandum und den Ergänzungsprüfungen in Krystallographie und physikalischer Chemie. Im Oktober 1906 habe ich meine Doktorarbeit im chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München begonnen.

**Georg Ebert.**